

MATSUMOTO, et al
9-28-01
BSICB

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

(703)205-2000
0042-0457P
20f3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-299231

出 願 人

Applicant(s):

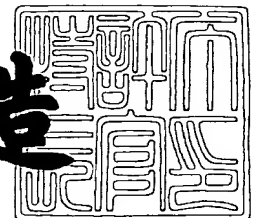
富士写真フイルム株式会社

JC997 U.S. PTO
09/964588
09/28/01

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3047703

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000005745

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 3/00
G03C 7/30

【発明の名称】 感光材料包装体

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 横田 耕一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 御子柴 尚

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 鎌田 光郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100058479

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴江 武彦

 【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光材料包装体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にそれぞれ少なくとも 1 層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、ISO 感度が 640 以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【請求項 2】 支持体上にそれぞれ少なくとも 1 層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、銀の含有量が $6 \sim 10 \text{ g/m}^2$ のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【請求項 3】 支持体上にそれぞれ少なくとも 1 層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、感光性ハロゲン化銀乳剤層側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $22 \mu\text{m}$ 以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

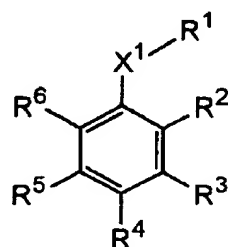
【請求項 4】 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の銀の含有量が $6 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光材料包装体。

【請求項 5】 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性ハロゲン化銀乳剤層側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $22 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の感光材料包装体。

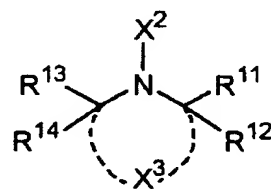
【請求項 6】 支持体上にそれぞれ少なくとも 1 層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、ISO

感度が640以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に下記一般式(TS-I)または(TS-II)で示される化合物を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【化1】



(TS-I)



(TS-II)

一般式(TS-I)中、 R^1 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、置換もしくは無置換のアルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基(アルキル部分がシクロアルキル、ビスシクロアルキルであるものを含む)、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基(シクロアルキルスルホニル基、ビスシクロアルキルスルホニル基を含む)、置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、置換もしくは無置換のホスフィノ基、置換もしくは無置換のホスフィノイル基、 $-\text{Si}(R^{21})(R^{22})(R^{23})$ を表す。ここで、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルケニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $-X^1-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{N}(R^{24})-$ を表す。ここで、 R^{24} は R^1 と同義である。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^{24} と R^6 、 R^1 と R^{24} は互いに結合して5~7員環を形成していても良い。さらに、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R

5 と R^6 が互いに結合して、5～7員環またはスピロ環、ビシクロ環を形成しても良い。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{24} のすべてが水素原子であることはない。

一般式(TS-II)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は各々独立に、水素原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)を表し、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} は結合し5～7員環を形成しても良い。 X^2 は水素原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルコキシ基(シクロアルキルオキシ基、ビシクロアルキルオキシ基を含む)、アルケニルオキシ基(シクロアルケニルオキシ基、ビシクロアルケニルオキシ基を含む)、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基(アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基(アルキル部分が、シクロアルキル及びビシクロアルキルであるものを含む)、アルケニルオキシカルボニルオキシ基(アルケニル部分がシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アルキル及びアルケニルスルホニル基(アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルスルホニル基、アルキル及びアルケニルスルフィニル基(アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルスルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基またはオキシラジカル基を表す。 X^3 は5～7員環を形成するに必要な非金属原子群を表す。

【請求項7】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、銀の含有量が $6 \sim 10 \text{ g/m}^2$ のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材

料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に請求項 6 に記載の一般式 (TS-I) または (TS-II) で示される化合物を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【請求項 8】 支持体上にそれぞれ少なくとも 1 層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、感光性ハロゲン化銀乳剤層側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $22\mu\text{m}$ 以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に請求項 6 に記載の一般式 (TS-I) または (TS-II) で示される化合物を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【請求項 9】 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の銀の含有量が $6\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ であることを特徴とする請求項 6 に記載の感光材料包装体。

【請求項 10】 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性ハロゲン化銀乳剤層側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $22\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 9 に記載の感光材料包装体。

【請求項 11】 前記のプラスチック材料部材が成形前に請求項 6 に記載の一般式 (TS-I) または (TS-II) で示される化合物を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の感光材料包装体。

【請求項 12】 前記の写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質が、アセトアルデヒドガス平衡吸着量が $2\text{mg}/\text{g}$ 以上のカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 および 11 のいずれか 1 項に記載の感光材料包装体。

【請求項 13】 前記の一般式 (TS-I) または (TS-II) で示される化合物の分子量が 230 以上であることを特徴とする請求項 6 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の感光材料包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光材料包装体に関するものであり、特に熱可塑性樹脂でできたプラスチック材料部材などを再溶融して再生樹脂となし、高アスペクト比乳剤を有するカラー写真感光材料が、リサイクルした再生樹脂を用いた前記プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体に関する。特にポリスチレンの再生樹脂を用いた感光材料包装体に関する。

【0002】

【従来の技術】

再生樹脂を使用する写真感光材料部材や容器として、例えば、レンズ付き包装ユニットのボディー、35ミリパトローネのスプールや巻き芯などに使用されている。また、感光材料と共に収容されるもの以外に、写真フィルムケースなどの収納材料にも使用される。

【0003】

その利便性のため広く普及してきた、カラーネガ写真感光材料を内蔵する露光機能を付与した感光材料包装ユニット（いわゆる、レンズ付きフィルム）を例にとると、一般にレンズ付き感光材料包装ユニットのカートリッジは、ポリスチレン樹脂（以下P S樹脂）にブタジエンゴムを重合し、耐衝撃性を付与したハイインパクトP S樹脂でなり、遮光のためカーボンブラックや成型性向上などのために種々の添加剤が含まれた樹脂を成型して造られている。

【0004】

上述のレンズ付き感光材料包装ユニットのカートリッジは、写真感光材料を内蔵していることから不純物や樹脂成分から発生するガスによりかぶりや感度異常がないように注意した樹脂が使用されている。

【0005】

レンズ付き感光材料包装ユニットは撮影後現像所に送られ、ここで撮影済みの感光材料を取り出し、感光材料の現像、印画紙への焼き付けが行われる。

感光材料が取り除かれた包装ユニットは環境保全、省資源の点から回収し、分解・分別・破碎・溶融などの工程を経て再生樹脂とし、再びレンズ付き感光材料包装ユニットのカートリッジなどの成型材料として使用される。

【0006】

再生樹脂は、市場回収製品より再生することから、特開平5-165154に記載されたように写真感光材料に有害物質を含む懸念や、熱履歴が増えたことによる樹脂の熱分解による写真有害物質の発生量増加の懸念から感光材料と接触する部分への使用を制限していた。

また、このような有害物質による写真性の劣化は、高感度感材やハロゲン化銀の使用量が多い感材、感材膜厚が大きい感材ほど影響を受けやすく、このような感材を使用する場合は、同様に使用を制限していた。

【0007】

熱可塑性樹脂が写真感光材料に悪影響を与える有害物質は、特開平6-130565や特開平6-67356に記載されているように樹脂の熱分解によるアルデヒド、ケトン、遊離イオウ、シアン化合物などがガス化しフィルム表面に吸着しフィルムのハロゲン化銀を変質させ写真性の変化を生じさせるためと思われる。

このような樹脂からの有害物質の発生はカーボンプラックや各種添加剤、ゴム成分、さらに再生樹脂の場合は市場で付着する不純物も起因していると思われる。

【0008】

写真感光材料に有害なガスは、酸化防止剤の存在下で押出時や成型時の熱履歴回数が多いほど不純物が蒸発し、バージン樹脂より少なくなることが特開平6-130565に記載されている。

しかし、再生樹脂とバージン樹脂の同じ成型品で、高感度感材、多く銀量を使用している感材でカブリ試験を行うと、バージン樹脂使用の場合悪影響が出なかったものが、再生樹脂の場合使用できないほど悪影響がでることが判明した。

【0009】

これは、再生樹脂は、熱履歴が多く、酸化防止剤が減少し、追加添加されるゴム成分を含むPS樹脂から新たに写真性有害ガスが発生するため、上記感材において写真性に悪影響を与えているものと思われる。また、特開平6-67356にも酸化防止剤などの添加で有害物質を抑制するとの記載があるが、再生樹脂の

場合、前述のように成分が減少し、バージン樹脂時の効果が減じられる。

【0010】

本発明は、再生樹脂における写真有害物質を吸着する物質と発生を抑制させる化合物を再生樹脂製造時あるいは、成型直前等に追加添加することにより成型部材や容器から写真感光材料への悪影響をなくすることを目的としている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、再生樹脂のプラスチック材料部材への利用用途を拡大するため、再生樹脂での有害物質、特にガス化した有害物質を吸着または発生を抑制する物質を使用し、写真感光材料、特に、高感度感光材料、使用銀量が多い感光材料や感材膜厚が大きい感光材料に悪影響を与えない成型品を用いた感光材料包装体を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記の課題の解決は、再生樹脂製造時あるいは成型加工直前に、再生樹脂より発生する写真有害物質の吸着剤と有害物発生を抑制する化合物を追加添加し混合して製造することによって達成できる。

本発明者は、鋭意研究の結果、下記の方法で解決する手段を見出した。

【0013】

(1) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、ISO感度が640以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【0014】

(2) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、銀の含有量が6～10 g/m²のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共

通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【0015】

(3) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、感光性ハロゲン化銀乳剤層側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $22\mu\text{m}$ 以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【0016】

(4) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の銀の含有量が $6\sim 10\text{ g}/\text{m}^2$ であることを特徴とする上記(1)に記載の感光材料包装体。

【0017】

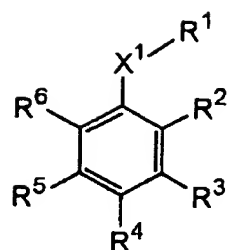
(5) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性ハロゲン化銀乳剤層側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $22\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする上記(4)に記載の感光材料包装体。

【0018】

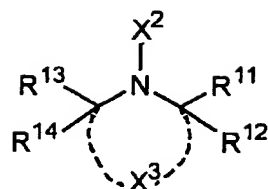
(6) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、ISO感度が640以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に下記一般式(TS-I)または(TS-II)で示される化合物を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【0019】

【化 2】



(TS-I)



(TS-II)

【0020】

一般式 (TS-I) 中、 R^1 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む）、置換もしくは無置換のアルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基（アルキル部分がシクロアルキル、ビスシクロアルキルであるものを含む）、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基（シクロアルキルスルホニル基、ビスシクロアルキルスルホニル基を含む）、置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、置換もしくは無置換のホスフィノ基、置換もしくは無置換のホスフィノイル基、 $-\text{Si}(R^{21})(R^{22})(R^{23})$ を表す。ここで、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルケニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $-X^1-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{N}(R^{24})-$ を表す。ここで、 R^{24} は R^1 と同義である。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^{24} と R^6 、 R^1 と R^{24} は互いに結合して 5～7 員環を形成していても良い。さらに、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 が互いに結合して、5～7 員環またはスピロ環、ビスシクロ環を形成しても良い。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{24} のすべてが水素原子であることはない。

【0021】

一般式 (TS-II) 中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は各々独立に、水素原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む) を表し、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} は結合し 5~7 員環を形成しても良い。 X^2 は水素原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルコキシ基 (シクロアルキルオキシ基、ビスシクロアルキルオキシ基を含む)、アルケニルオキシ基 (シクロアルケニルオキシ基、ビスシクロアルケニルオキシ基を含む)、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基 (アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビスシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビスシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基 (アルキル部分が、シクロアルキル及びビスシクロアルキルであるものを含む)、アルケニルオキシカルボニルオキシ基 (アルケニル部分がシクロアルケニル及びビスシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アルキル及びアルケニルスルホニル基 (アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビスシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビスシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルスルホニル基、アルキル及びアルケニルスルフィニル基 (アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビスシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビスシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルスルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基またはオキシラジカル基を表す。 X^3 は 5~7 員環を形成するに必要な非金属原子群を表す。

【0022】

(7) 支持体上にそれぞれ少なくとも 1 層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、銀の含有量が $6 \sim 10 \text{ g/m}^2$ のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に上記 (6) に記載の一般式 (TS-I) または (

TS-II) で示される化合物を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【0023】

(8) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、感光性ハロゲン化銀乳剤層側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $22\mu\text{m}$ 以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に上記(6)に記載の一般式(TS-I)または(TS-II)で示される化合物を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

【0024】

(9) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の銀の含有量が $6\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ であることを特徴とする上記(6)に記載の感光材料包装体。

【0025】

(10) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性ハロゲン化銀乳剤層側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $22\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする上記(9)に記載の感光材料包装体。

【0026】

(11) 前記のプラスチック材料部材が成形前に上記(6)に記載の一般式(TS-I)または(TS-II)で示される化合物を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする上記(1)ないし(5)のいずれか1に記載の感光材料包装体。

【0027】

(12) 前記の写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質が、アセトアルデヒドガス平衡吸着量が $2\text{mg}/\text{g}$ 以上のカーボンブラックであることを特徴とする上記(1)ないし(5)および(11)のいずれか1に記載の感光材料包装体。

【0028】

(13) 前記の一般式(TS-I)または(TS-II)で示される化合物の

分子量が230以上であることを特徴とする上記(6)ないし(11)のいずれか1に記載の感光材料包装体。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について更に詳細に述べる。

本発明の一般式(TS-I)、(TS-II)で表される化合物についてさらに詳細に説明する。

【0030】

一般式(TS-I)中、 R^1 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基(シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、置換もしくは無置換のアルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基(アルキル部分がシクロアルキル、ビシクロアルキルであるものを含む)、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基(シクロアルキルスルホニル基、ビシクロアルキルスルホニル基を含む)、置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、置換もしくは無置換のホスフィノ基、置換もしくは無置換のホスフィノイル基、 $-\text{Si}(R^{21})(R^{22})(R^{23})$ を表す。ここで、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルケニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $-X^1-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{N}(R^{24})-$ を表す。ここで、 R^{24} は R^1 と同義である。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は互いに同一でも異なっても良く、それぞれ、水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^{24} と R^6 、 R^1 と R^{24} は互いに結合して5～7員環を形成していても良い。さらに、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 が互いに結合して、5～7員環またはスピロ環、ビシクロ環を形成しても良い。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{24} のすべてが水素原子であることはない。

【0031】

一般式 (TS-II) 中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は各々独立に、水素原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む) を表し、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} は結合し 5~7 員環を形成しても良い。 X^2 は水素原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルコキシ基 (シクロアルキルオキシ基、ビスシクロアルキルオキシ基を含む)、アルケニルオキシ基 (シクロアルケニルオキシ基、ビスシクロアルケニルオキシ基を含む)、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基 (アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビスシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビスシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基 (アルキル部分が、シクロアルキル及びビスシクロアルキルであるものを含む)、アルケニルオキシカルボニルオキシ基 (アルケニル部分がシクロアルケニル及びビスシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アルキル及びアルケニルスルホニル基 (アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビスシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビスシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルスルホニル基、アルキル及びアルケニルスルフィニル基 (アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビスシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビスシクロアルケニルであるものを含む)、アリアルスルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基またはオキシラジカル基を表す。 X^3 は 5~7 員環を形成するに必要な非金属原子群を表す。

【0032】

以下本発明について詳細に説明する。

式 (TS-I) 中、 R^1 は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基 (シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む) (好ましくは炭素数 1 から 30、例えば、メチル、エチル、*n*-ブチル、シクロヘキシル、ビスシクロ [1, 2, 2] ヘプタン-2-イル)、置換もしくは無置換のアルケニル基 (シクロアルケニ

ル基、ビシクロアルケニル基を含む) (好ましくは炭素数3から30、アリル、ゲラニル、2-シクロヘキセン-1-イル)、置換もしくは無置換のアリール基 (好ましくは炭素数6から30、フェニル、p-トリル)、置換もしくは無置換の複素環基 (好ましくは、5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環から一個の水素原子を取り除いた基、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環から一個の水素原子を取り除いた基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル)、置換もしくは無置換のアシル基 (好ましくは炭素数1から30、例えばホルミル、アセチル、ピバロイル)、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数2から30、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル)、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基 (好ましくは炭素数7から30、例えば、フェノキシカルボニル)、置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基 (シクロアルキルスルホニル基、ビシクロアルキルスルホニル基を含む) (好ましくは炭素数1から30、例えば、メタンスルホニル、エタンスルホニル、シクロヘキシルスルホニル)、置換もしくは無置換のアリールスルホニル基 (好ましくは炭素数6から30、例えばトルエンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、置換もしくは無置換のホスフィノ基 (好ましくは炭素数0から30、例えばジフェニルホスフィノ)、置換もしくは無置換のホスフィノイル基 (好ましくは炭素数0から30、例えばジフェニルホスフィノイル、 $-\text{Si}(\text{R}^{21})(\text{R}^{22})(\text{R}^{23})$ を表す。ここで、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基 (好ましくは炭素数1から30、例えばメチル)、置換もしくは無置換のアリール基 (好ましくは炭素数6から30、例えばフェニル)、置換もしくは無置換のアルコキシ基 (好ましくは炭素数1から30、例えばメトキシ)、置換もしくは無置換のアルケニルオキシ基 (好ましくは炭素数3から30、例えばゲラニルオキシ)、置換もしくは無置換のアリールオキシ基 (好ましくは炭素数6から30、例えばフェノキシ) を表す。

【0033】

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロア

ルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及び複素環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0034】

更に詳しくは、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基(好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル)、ビシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル)、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばアルキルチオ基のアルキル基)もこのような概念のアルキル基を表す。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アル

ケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。]、アルキニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基、アリール基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、複素環基（好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ）、複素環オキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換の複素環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭

素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジー-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルーアニリノ、ジフェニルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルー

メトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N,N-ジメチルスルファモイルアミノ、N-n-オクチルスルファモイルアミノ)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、複素環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換の複素環チオ基(ベンゼンのような芳香族環が縮合していてもよい)、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、

エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合している複素環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール及び複素環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換の複素環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、

ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)を表わす。

【0035】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0036】

一般式(TS-I)の構造は、 R^1 が、水素原子、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、炭素数3から30の置換もしくは無置換のアルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、炭素数6から30置換もしくは無置換のアリール基であるものが好ましい。

【0037】

$-X^1-$ は好ましくは、 $-O-$ 、または $-N(R^{24})-$ である。このとき、 R^{24} は好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル基である。

【0038】

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は好ましくは、互いに同一でも異なっても良く、それぞれ、水素原子または炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、ハロゲン原子である。 R^4 は、好ましくは炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルキル基である。更に好ましくは、置換基を含めた総炭素数が4以上のアルキル基である。

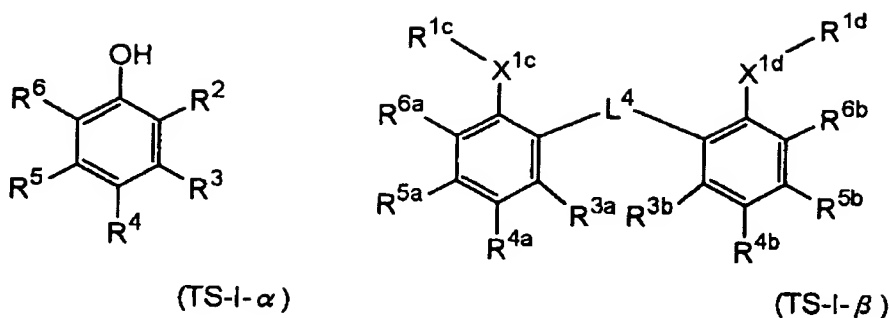
【0039】

一般式(TS-I)の構造の化合物の中で、好ましものは、以下の式(TS-

I- α) と式 (TS-I- β) である。

【0040】

【化3】



【0041】

式 (TS-I- α) 中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立に、一般式 (TS-I) の R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 と同義である。

【0042】

式 (TS-I- β) 中、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} は、各々独立に、一般式 (TS-I) の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 と同義である。 X^{1c} 、 X^{1d} は、各々独立に、一般式 (TS-I) の X^1 と同義である。 R^{1c} 、 R^{1d} は、各々独立に、一般式 (TS-I) の R^1 と同義である。 L^4 は、炭素数1から20の置換もしくは無置換のアルキレン基である。

【0043】

式 (TS-I- α) の構造の化合物は、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が、各々独立に、水素原子、炭素数1から20の置換もしくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数1から20の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1から20のアシルアミノ基であるものが好ましい。その中でも、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立に、水素原子もしくは、炭素数1から8の置換もしくは無置換のアルキル基が好ましい。

【0044】

その中でも、式 (TS-I- α) の構造は、 R^6 は炭素数3から8の無置換の第3級アルキル基であり、 R^5 は水素原子であり、 R^4 は炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 は、どちらかが水素原子で、他の

どちらかが炭素数1から8のアルキル基であるものが好ましい。

【0045】

式(TS-I-β)の構造の化合物は、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} が各々独立に、水素原子、炭素数1から20の置換もしくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数1から20のアシルアミノ基であるものが好ましい。 X^{1c} 、 X^{1d} は、各々独立に、-O-であり、 R^{1c} 、 R^{1d} は、各々独立に、水素原子、炭素数1から20の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数2から20のアシルアミノ基、炭素数3から20の置換もしくは無置換のアルケニル基であるものが好ましい。 L^4 は、炭素数1から20の無置換アルキレン基が好ましい。

【0046】

R^{1c} 、 R^{1d} は、ともに水素原子がより好ましい。 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} はともに水素原子がより好ましい。 L^4 は、炭素数1から8の無置換アルキレン基がより好ましい。

【0047】

式(TS-I-β)の構造の化合物のさらに好ましい構造は、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} は各々独立に炭素数1から8の無置換アルキル基であり、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} が全て水素原子であり、 X^{1c} 、 X^{1d} は共に-O-であり、 L^4 が炭素数1から8の無置換アルキレン基の構造である。

【0048】

一般式(TS-II)の構造の化合物は、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が炭素数1から10の無置換アルキル基、炭素数2から10のアルケニル基であるものが好ましい。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、全て等しく、炭素数1から3の無置換アルキル基であるものが更に好ましい。更には、全てメチル基のものが好ましい。 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} は結合し、5～7員環を形成しても良い。 X^2 は水素原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)基、アルコキシ基(シクロアルキルオキシ基と含む)、アシル基、アシルオキシ基、ヒドロキシ基またはオキシラジカル基が好ましい。その中でも、炭素数1から20の無置換アルコキシ

基（シクロアルキル基を含む）、オキシラジカル基が好ましい。 X^3 は6員の含窒素炭素環（窒素原子は1～3個が好ましく、更に好ましくは1個である）を形成するに必要な原子団が好ましい。 X^3 が窒素原子とともに形成する環は、置換基を有するものが好ましく、この置換基の位置は、一般式（TS-II）の X^2 が結合する窒素原子に対してパラ位が好ましい。

【0049】

一般式（TS-II）の好ましいものは、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が全てメチル基で、 X^2 が炭素数1から20の無置換アルコキシ基（シクロアルキル基を含む）、オキシラジカル基であり、 X^3 が6員の含窒素炭素環を形成する原子団のものである。

【0050】

一般式（TS-I）、（TS-II）で表される化合物の中でも、好ましいものは、式（TS-I）のものである。その中でも、式（TS-1- α ）で表されるものである。

【0051】

一般式（TS-I）、（TS-II）で表される化合物の効果は、分子量が大きい化合物ほど大きいことが明らかとなった。分子量は、230以上が好ましく、300以上がさらに好ましい。分子量は、1000以下が好ましく、更には、700以下が好ましい。最も好ましくは600以下である。

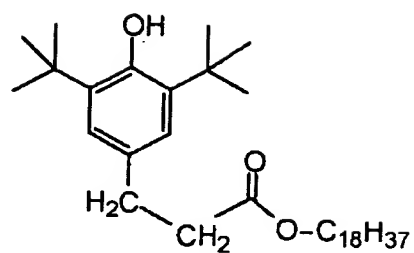
【0052】

以下に、一般式（TS-I）、（TS-II）で表される化合物例を挙げる。本発明は、下記具体例に限定されない。

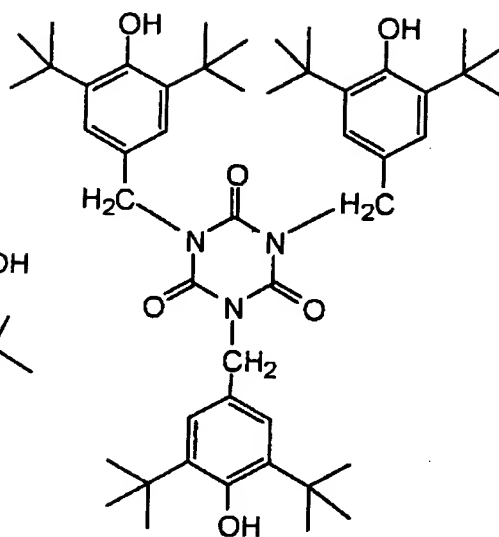
【0053】

【化 4】

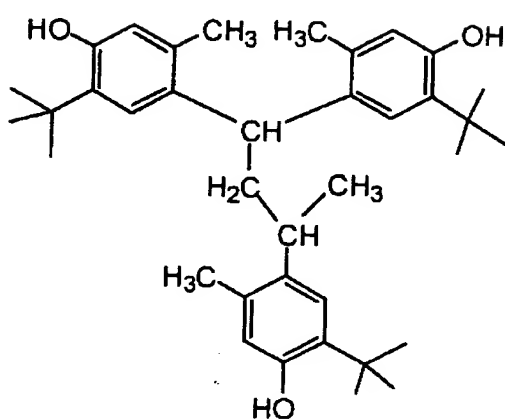
S-1.



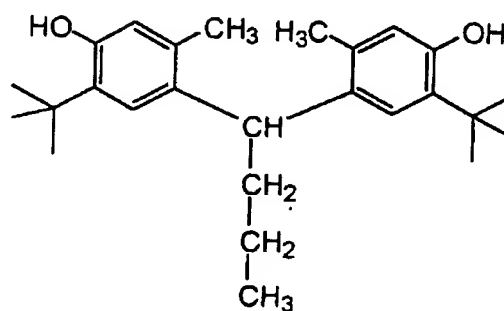
S-2.



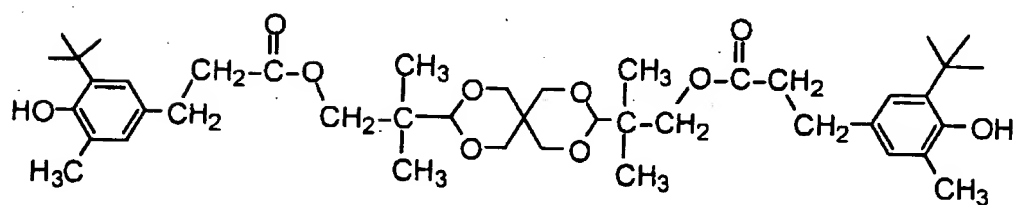
S-3.



S-4.



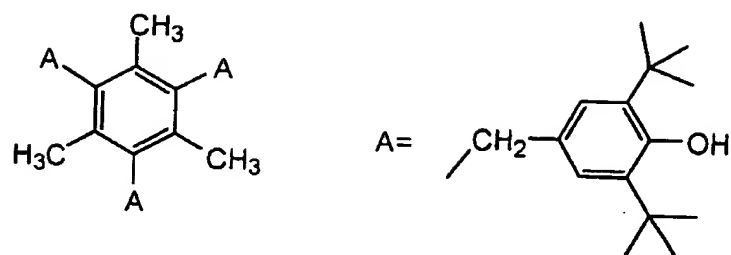
S-5.



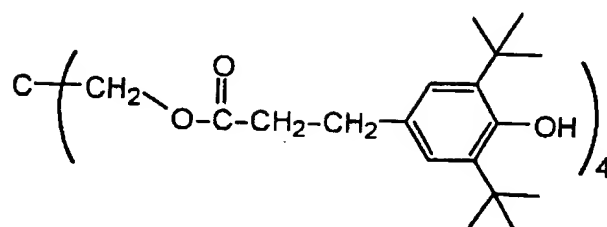
【 0 0 5 4 】

【化 5】

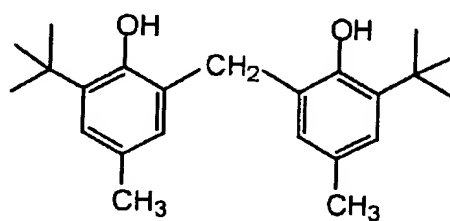
S-6.



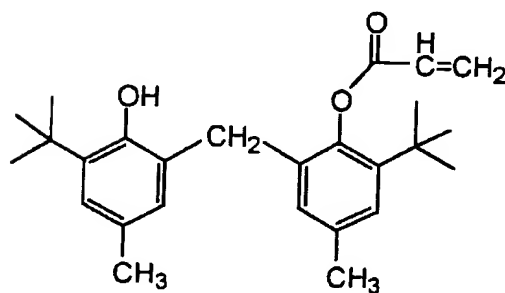
S-7.



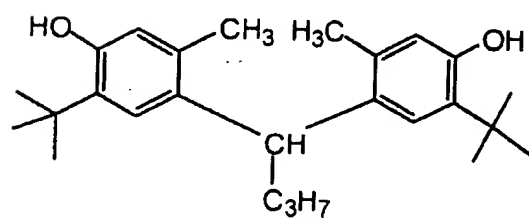
S-8.



S-9.



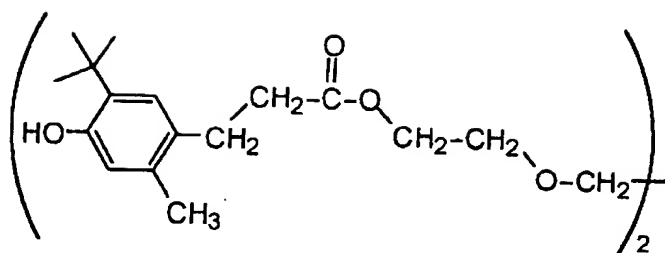
S-10.



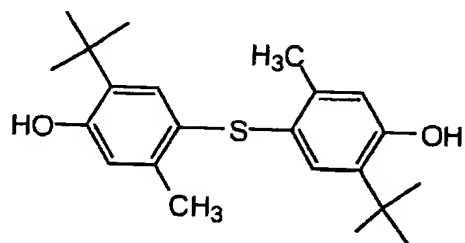
【0055】

【化 6】

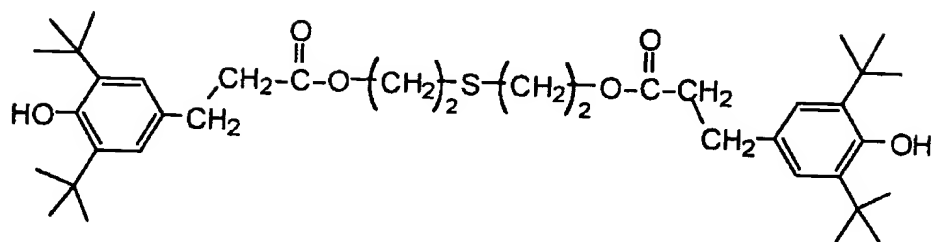
S-11.



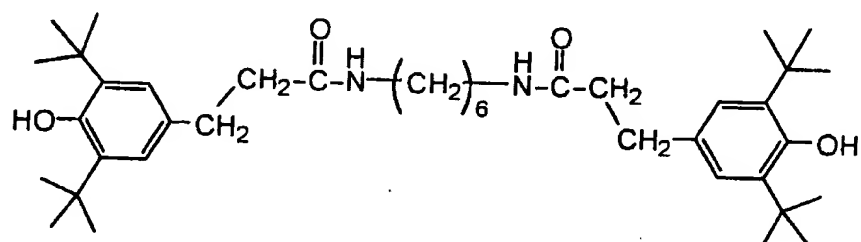
S-12.



S-13.



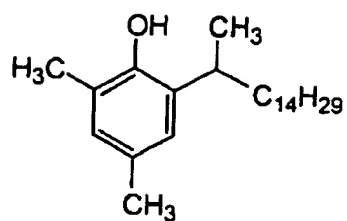
S-14.



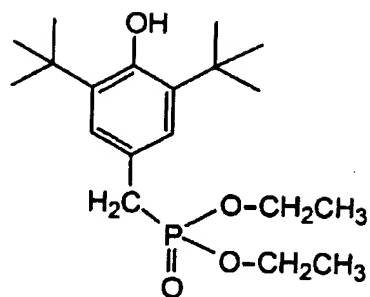
【0056】

【化 7】

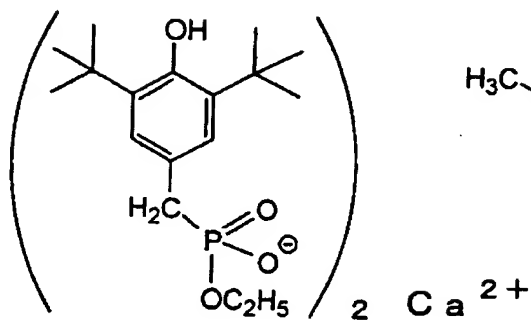
S-15.



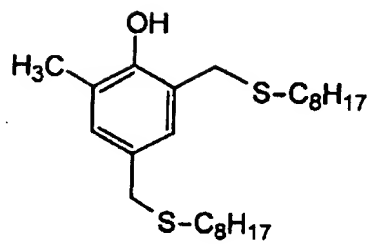
S-16.



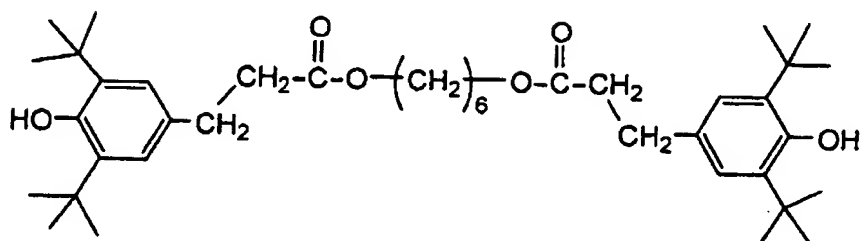
S-17.



S-18.



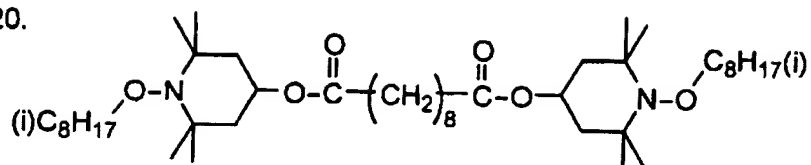
S-19.



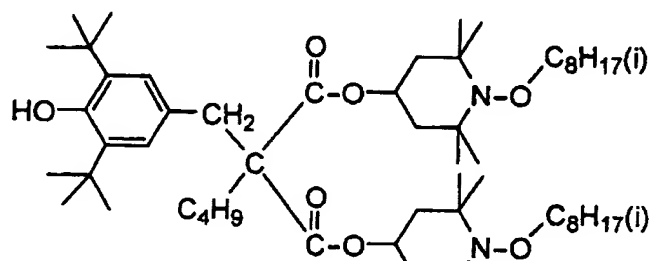
【0057】

【化 8】

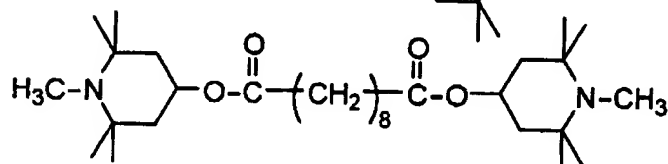
S-20.



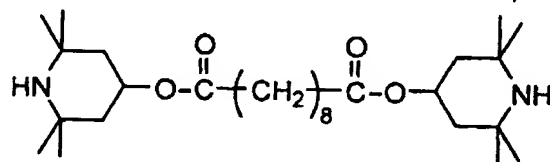
S-21.



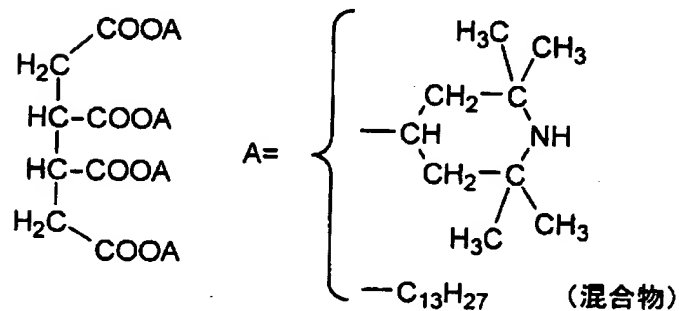
S-22.



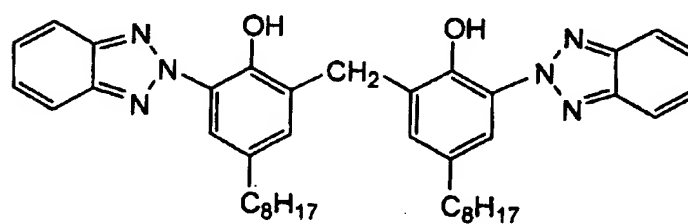
S-23.



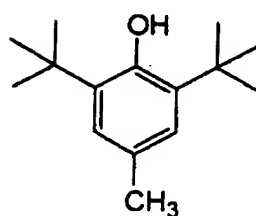
S-24.



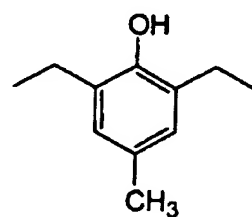
S-25.



S-26.



S-27.



【0058】

一般式 (TS-I)、(TS-II) で表される化合物については、既に公知の化合物であり、例えば、リサーチディスクロージャー No. 17643 の第IVのI~Jの項、同15162、同18716の650頁の左欄、同36544の527頁、同307105の872頁、同15162に特許が引用されている。

【0059】

これらの化合物は、工業製品として上市されており容易に入手できる。上市されているものについては、「The index of ANTIOXIDANTS and ANTIOZONANTS」(Michael and Irene Ash 編 Gower 社発行) に詳しく記載されている。

【0060】

化合物例に例示した化合物は、全て工業製品として上市されている。複数の会社から購入することができる。代表的な購入先と商品名を記す。

【0061】

| | | |
|-------|-----------------|------------------|
| S-1. | MARK AO-50 | アデカ アーガス社 |
| | IRGANOX 1076 | チバスペシャルティーカーミカル社 |
| S-2. | MARK AO-20 | アデカ アーガス社 |
| S-3. | MARK AO-30 | アデカ アーガス社 |
| S-4. | MARK AO-40 | アデカ アーガス社 |
| S-5. | MARK AO-80 | アデカ アーガス社 |
| S-6. | MARK AO-330 | アデカ アーガス社 |
| S-7. | SONGLIZER 1010 | 森澤商事社 |
| S-8. | Sumilizer MDP-S | 住友化学社 |
| S-9. | Sumilizer GM | 住友化学社 |
| S-10. | Sumilizer BBM-S | 住友化学社 |
| S-11. | トミックス 917 | 吉富ファインケミカル社 |
| S-12. | Sumilizer WX-R | 住友化学社 |
| S-13. | IRGANOX 1035 | チバスペシャルティーカーミカル社 |
| S-14. | IRGANOX 1098 | チバスペシャルティーカーミカル社 |
| S-15. | IRGANOX 1141 | チバスペシャルティーカーミカル社 |
| S-16. | IRGANOX 1222 | チバスペシャルティーカーミカル社 |

| | | | |
|-------|-----------|-------------|-----------------|
| S-17. | IRGANOX | 1 4 2 5 W L | チバスペシャリティーケミカル社 |
| S-18. | IRGANOX | 1 5 2 0 L R | チバスペシャリティーケミカル社 |
| S-19. | IRGANOX | 2 5 9 | チバスペシャリティーケミカル社 |
| S-20. | TINUVIN | 1 2 3 - S | チバスペシャリティーケミカル社 |
| S-21. | TINUVIN | 1 4 4 | チバスペシャリティーケミカル社 |
| S-22. | TINUVIN | 7 6 5 | チバスペシャリティーケミカル社 |
| S-23. | MARK | L A - 7 7 | アデカ アーガス社 |
| S-24. | MARK | L A - 6 7 | アデカ アーガス社 |
| S-25. | MARK | L A - 3 1 | アデカ アーガス社 |
| S-26. | Sumilizer | BHT | 住友化学(株)。 |

【 0 0 6 2 】

本発明の一般式 (T S - I)、(T S - II) で表される化合物の使用される添加量は、0. 0 0 0 5 ~ 5. 0 質量% の範囲内、好もしくは 0. 0 0 1 ~ 3. 0 質量% の範囲内、より好ましくは 0. 0 0 2 ~ 1. 0 質量% の範囲内である。ここで、添加量とは、プラスチック材料中の総量である。

【 0 0 6 3 】

本発明の写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質について詳細に説明する。

写真性に悪影響を与える物質として前述のようなガスが知られているが、該ガスを吸着する物質としては、カーボンブラック、アルミナ、酸化チタン、ハイシリカゼオライト (ユニオン昭和 (株) 製、商品名: 脱臭剤アブセンツ 3 0 0 0) が好ましいが、特に、カーボンブラックがそのような種々のガスに対し優れた吸着能を有していることが明らかとなり好ましい。

【 0 0 6 4 】

該カーボンブラックにおいて、アセトアルデヒドガスの平衡吸着量において定義される特定カーボンブラックが好ましいことが明らかとなった。すなわち、アセトアルデヒドガス平衡吸着量が 2 m g / g 以上であるカーボンブラックが好ましく、3 m g / g 以上がより好ましい。

上記のような、吸着能を有するには、カーボンブラックの平均粒子径が小さく

、多孔質なものが好ましい。好ましくは平均粒径 3 0 n m 以下が良く、より好ましくは平均粒径 2 0 n m 以下が良い。

【 0 0 6 5 】

本発明におけるアセトアルデヒドガス平衡吸着量は、下記のようにして測定した値である。

ガラス管（内径 2 0 m m × 長さ 2 0 m m）に、カーボンブラックを 2 . 5 ~ 3 . 5 g 秤量して充填し、2 5 ° C の雰囲気下で、カーボンブラックを充填したガラス管に、アセトアルデヒドガスを 1 0 0 p p m の濃度にて含む空気（以下、混合ガスという。）をガス流量 0 . 4 1 7 ノルマルリットル / 分で通過させる。（ノルマルリットルとは、1 気圧 0 ° C 換算した体積である。）アセトアルデヒドガス検知管（ガステック社製 N o . 9 2）で、カーボンブラック充填ガラス管通過後の混合ガスのアセトアルデヒドガス濃度を、アセトアルデヒドガス濃度が、通過前の混合ガスのアセトアルデヒドガス濃度（1 0 0 p p m）と一致するまで測定し、それまでに吸着されたアセトアルデヒドガス量を「アセトアルデヒドガス平衡吸着量」とする。

【 0 0 6 6 】

本発明に用いられるカーボンブラックは全樹脂中に 0 . 0 5 ~ 1 5 質量 % の範囲内の量にて分散状態で含有することが好ましい。ここで、含有するとは、プラスチック材料に追加添加された後の総量をいう。

本発明において好ましいカーボンブラックの市販品の例としては、三菱化学（株）製のファーンエスカーボンブラック # 9 5 0、# 2 6 0 0 を挙げることが出来る。

【 0 0 6 7 】

本発明に用いる再生樹脂を使用する写真感光材料部材や容器は、例えば、レンズ付き包装ユニットのボディー、3 5 ミリパトローネのスプールや巻き芯など感光材料と共に収容されるものに限定されるものではなく、写真フィルムケースなどの収納材料に使用されるものも含まれる。また、本発明の再生樹脂を使用する部材や容器は、他の材料（例：金属）からなる部材が併用されていても良い。

【 0 0 6 8 】

本発明に用いる熱可塑性再生樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ABS樹脂、ポリプロピレン系樹脂等公知の樹脂に限定されない。しかし、コストや熱安定性の観点から、ポリスチレン樹脂であることが好ましい。

本発明の再生樹脂は、追加添加物質により変化する樹脂物性を元の樹脂物性に戻す目的で基材樹脂と同種、または、相溶すれば異なる種類の樹脂を単独あるいは複数添加しても良い。

【0069】

本発明に使用される写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質や発生を抑制する化合物を追加添加する方法は、微粉末状で分散剤とともに供給、混合しても、高含有量を樹脂と練り込みマスターバッチ樹脂として作製後、再生樹脂と混合しても良い。作業性も良く、周囲を汚染しないマスターバッチが好ましい。

【0070】

追加添加する位置は、破碎樹脂を押出機で押し出しペレット化する時点、上記ペレット化された樹脂単独或いは他の樹脂混合して成型する時点、破碎樹脂のまま他のペレット形状樹脂と混合して成型する時点等規定はしない。また、成型法は、射出成型の他、真空成型、ブロー成型、押出成型など特に規定されない。押出方法についても規定するものではない。

【0071】

本発明での再生樹脂は、低摩擦化のために添加する各種シリコンオイル、金型離型良化のための脂肪酸金属塩、帯電防止のための界面活性剤などの添加剤が含まれていても良い。

適用可能な樹脂、吸着剤、添加剤などの詳細は、特開平6-67356号に記載されているが、限定されるものではない。

【0072】

本発明のカラー写真感光材料は、支持体上に赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、ISO640以上のカラー写真感光材料である。再生樹脂を使用することでISO640以上の感光材料は、写真性に悪影響を受け実用に耐えなかった。本発明のように写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質、抑制する化合物を再生時に追加添加すること

で I S O 6 4 0 以上の感光材料にも再生樹脂が部材として使用できるようになった。

【 0 0 7 3 】

本発明のカラー写真感光材料の I S O 感度は、好ましくは 6 4 0 以上であり、より効果が上がるのは 8 0 0 以上である。

【 0 0 7 4 】

本発明のカラー写真感光材料中に含まれる銀の含有量は、好ましくは $6 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $6 \sim 9 \text{ g/m}^2$ である。ここでいう銀の含有量とは、ハロゲン化銀や金属銀など全ての銀の含有量を銀に換算したものである。感光材料の銀の含有量を分析するにはいくつかの方法が知られており、どの方法を用いても良いが、例えば、蛍光 X 線法を用いた元素分析などが簡便である。写真性に悪影響を与える物質は、ハロゲン化銀に影響を与えていることが判明している。従って、本発明により銀塗布量が多い感光材料にも再生樹脂が部材として使用できるようになった。

【 0 0 7 5 】

本発明のカラー写真感光材料の膜厚は、支持体上の感光性ハロゲン化銀乳剤層側の親水性コロイド層全層の総和を表している。膜厚は、好ましくは $22 \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $23 \mu\text{m}$ 以上 $27 \mu\text{m}$ 以下である。

膜厚の測定は、走査型電子顕微鏡を用いて断面を拡大撮影することにより求める。

【 0 0 7 6 】

本発明のレンズ付き感光材料包装ユニットを分解した図を図 1 に示す。本体基部 3 の両端には、135 サイズパトローネ 12 を納めるパトローネ室 10 とフィルムロール室 11 とが一体に形成されている。パトローネ室 10 とフィルムロール室 11 には、製造段階でそれぞれ 135 サイズパトローネ 12 と、この 135 サイズパトローネ 12 から引き出した写真フィルム 13 をロール状にしたフィルムロールとが装填される。

【 0 0 7 7 】

再生樹脂を用いたレンズ付き感光材料包装ユニットで、フィルムロール室 11

にロール状に装填された感光材料が、膜厚が厚いほどムラ状に被る現象が見られた。膜厚が $22\mu\text{m}$ 未満の感光材料を用いると、同様に被る現象が見られるが、ムラ状ではなく均一に被っていた。被る現象は、当然好ましくないが、均一に被るのは、印画紙に焼き付ける際、プリンターの色味補正を行うことにより写真の仕上がりについては影響を抑えることができる。しかし、ムラ状に被ることは上記のような補正ができず感光材料として好ましくない。

【 0 0 7 8 】

本発明により、膜厚 $22\mu\text{m}$ 以上の感光材料についても写真性能に影響ないレンズ付き感光材料包装ユニットが提供できる。

【 0 0 7 9 】

本発明で、ISO640以上のISO感度、かつ、銀含有量 $6\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 、かつ、膜厚 $22\mu\text{m}$ 以上の条件の厳しい感光材料でも再生樹脂を部材として使用できることが明らかとなった。

【 0 0 8 0 】

当業界では、ハロゲン化銀感光材料の常用フィルムの高感度化に凌ぎをけずっている。現在、ISO400が常用感材として広く使用されている。常用フィルムのさらなる高感度化に伴い使用する部材に再生樹脂が使用できなくなることは環境問題として大きな問題である。本発明により、高感度感光材料においても再生樹脂が使用できるようになることが明らかとなった。

【 0 0 8 1 】

本発明の感光材料において用い得る乳剤は沃臭化銀または塩沃臭化銀粒子乳剤が好ましい。

本発明におけるハロゲン化銀粒子の粒子形態は、立方体、八面体、十四面体等の正常晶の粒子や、主平面に(111)面を有する平板状粒子、主平面が(100)面よりなる平板状粒子、エピタキシャルを有する粒子など、特に制限はないが、平板状粒子であることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

平板状ハロゲン化銀粒子（以下平板粒子ともいう）において、アスペクト比とはハロゲン化銀における厚みに対する直径の比を意味する。すなわち、個々のハ

ロゲン化銀粒子の直径を厚みで除した値である。ここで、直径とは、ハロゲン化銀粒子を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したとき、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。

【 0 0 8 3 】

本発明のカラー写真感光材料は、支持体上に赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層有している。好ましくは、各ハロゲン化銀乳剤が感度の異なる2層以上のハロゲン化銀乳剤層から構成され、それぞれの2層以上のハロゲン化銀乳剤層の最も感度の高い乳剤層の少なくとも2層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が平板状ハロゲン化銀粒子であり、その平均アスペクト比が8以上であり、より好ましくは10以上であり、最も好ましくは12以上である。アスペクト比の上限は、好ましくは20である。

【 0 0 8 4 】

本発明において平均アスペクト比とは乳剤中の全平板粒子のアスペクト比の平均値である。

アスペクト比の測定法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の円相当直径と厚みを求める方法がある。この場合、厚みはレプリカの影（シャドー）の長さから算出する。

【 0 0 8 5 】

本発明における平板粒子の形状は、通常、六角形である。六角形の形状とは平板粒子の主平面の形状が六角形であり、その隣接辺比率（最大辺長／最小辺長）が2以下の形状をなすことである。好ましくは、隣接辺比率が1.6以下、より好ましくは隣接辺比率が1.2以下である。下限は、1.0であることは言うまでもない。高アスペクト比粒子において特に、平板粒子中に三角平板粒子が増加する。三角平板粒子は、オストワルド熟成が進みすぎた場合に出現する。実質的に六角平板粒子を得るためには、この熟成を行う時間をできるだけ短くすることが好ましい。そのためには平板粒子の比率を核形成により高める工夫をしなければならない。斎藤による特開昭63-11928号に記載されているように、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加する際、六角平板

粒子の発生確率を高めるためには、銀イオン水溶液と臭化物イオン水溶液の一方もしくは、両方の溶液がゼラチンを含むことが好ましい。

【 0 0 8 6 】

本発明で用いる六角平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・成長工程により形成される。これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、前述の工程で生じたサイズ分布の広がりをも後の工程で狭めることは不可能であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりが生じないように注意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と、反応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭 6 3 - 9 2 9 4 2 号には、単分散性を良くするために核形成時の反応溶液の温度は 2 0 ~ 4 5 °C の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平 2 - 2 2 2 9 4 0 号には、核形成時の好ましい温度は、6 0 °C 以下であると述べられている。

【 0 0 8 7 】

アスペクト比が大きく、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンは、特開平 1 0 - 1 4 8 8 9 7 及び特開平 1 1 - 1 4 3 0 0 2 に記載されている化学修飾ゼラチン（ゼラチン中の $-NH_2$ 基を化学修飾した際に、新たに $-COOH$ 基が少なくとも 2 個導入されたゼラチン）を用いるのが好ましい。この化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも二個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、トリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい、またコハク化ゼラチンを用いるのも好ましい。本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのが良い。添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して 6 0 % 以上、好ましくは 8 0 % 以上、特に好ましくは 9 0 % 以上が良い。

【 0 0 8 8 】

平板粒子乳剤のハロゲン組成は沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀より成る。塩化銀を含んでも良いが、好ましくは塩化銀含率は 8 モル % 以下、より好ましくは 3 モル % 以下もしくは、0 モル % である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の

粒子サイズの分布の変動係数が30%以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子乳剤の円相当径の分布の変動係数は小さくすることが容易になる。特に平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数は20%以下が好ましく、沃化銀含有率は10モル%以下が好ましい。

【 0 0 8 9 】

平板粒子乳剤は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

【 0 0 9 0 】

本発明において、平板粒子は好ましくは、転位線を有する。平板粒子の転位線は、例えば J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967) や T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 3, 5, 213, (1972) に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（ $0.25\mu\text{m}$ の厚さの粒子に対して 200 kV 以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【 0 0 9 1 】

本発明の平板粒子の転位線の数、1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数、または転位線の数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数、1粒子当

りの平均数については100粒子以上について転位線の数数を数えて、数平均として求める。数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

【0092】

転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位は外周にほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺（外周）までの距離の長さの $x\%$ の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。この x の値は好ましくは10以上100未満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的小おおよそ(211)方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【0093】

また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

【0094】

また平板粒子の平行な2つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的小おおよそ(211)方向の場合もあるが(110)方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺（外周）まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこととあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

【0095】

転位線の方法は以上のように外周上または主平面上または局所的な位置に限定されていてもよいし、これらが組み合わされて、形成されていてもよい。すなわ

ち、外周上の主平面上に同時に存在していても良い。

【0096】

平板粒子に転位線を導入するには、特開昭63-220238号に記載されている銀イオン及びヨードイオンの水溶液をダブルジェット法で添加し、沃化銀を含むハロゲン化銀層を形成する方法や、特開平11-15088号に記載されている沃化銀微粒子を急激に添加してその後シェル形成する方法、または、米国特許5,496,694号に記載されている沃化物イオン放出剤を用いて沃化物イオンを急激に添加せしめながら沃化銀を含むハロゲン化銀層を形成する方法、特開平4-14951号、特開平9-189974号に記載されているようにハロゲン化銀粒子の特定な部位に選択的に転位線を導入する方法、特開平3-213845号に記載されているように、95モル%以上の沃化銀を含有する微細なハロゲン化銀粒子が、反応容器の外に設けられた混合器で調製され、それを添加せしめながら沃化銀を含むハロゲン化銀層を形成する方法等を用いることができる。

【0097】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒子間ヨード分布の変動係数は20%以下であることが好ましい。より好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下である。個々のハロゲン化銀のヨード含有率分布の変動係数が20%より大きい場合は、硬調ではなく、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

【0098】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感及びテルル増感等のカルコゲン増感、金増感及びパラジウム増感等の貴金属増感、並びに還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することが出来る。粒子内部に化学増感核を埋め込むタイプ、粒子表面から浅い位置に埋め込むタイプ、あるいは、表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は、目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことが出来るが、一般的に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学

増感核を作った場合である。

【0099】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤粒子の好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組み合わせであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67～76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことが出来るし、また、リサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008；リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許2,642,361号、同3,297,446号、同3,772,031号、同3,857,711号、同3,901,714号、同4,266,018号、及び同3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されているようにpAg5～10、pH5～8及び温度30～80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組み合わせとすることが出来る。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に、金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。

【0100】

本発明のハロゲン化銀乳剤はセレン増感することが好ましい。

本発明で用いられるセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号などに記載の化合物を用いることが好ましい。本発明に使用されるセレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、ハロゲン化銀1モル当り 2×10^{-6} モル以上 5×10^{-6} 以下である。セレン

増感剤を用いた場合の化学増感の温度は、好ましくは40℃以上であり、且つ80℃以下である。pAgおよびpHは任意である。例えばpHについては、4から9までの広い範囲で本発明の効果が得られる。

本発明で用いる乳剤は、金増感を併用して施すことが好ましい。金増感の金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては、例えば塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリクトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化金、金セレナイドが挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-7} モル以上であり、且つ、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0101】

本発明で用いる乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することが望ましい。

上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第1,574,944号、同第2,410,689号、同第2,278,947号、同第2,728,668号、同第3,501,313号、同第3,656,955号、ドイツ特許1,422,869号、特公昭56-24937号、特開昭55-45016号公報に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-7} モル以上、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0102】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することもできる。

【0103】

還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる pAg 1～7 の低 pAg の雰囲気で成長または、熟成させる方法、高 pH 熟成と呼ばれる pH 8～11 の高 pH の雰囲気で成長または熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0104】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明で用いる還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ～ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

【0105】

本発明で用いる乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。

【0106】

無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物（例えば、 $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ 、 $2NaCO_3 \cdot 3H_2O_2$ 、 $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$ 、 $2Na_2SO_4 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $K_2S_2O_8$ 、 $K_2C_2O_6$ 、 $K_2P_2O_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $K_2[Ti(O_2)C_2O_4]$ ）。

$3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）、およびチオスルホン酸塩などがある。

【0107】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有機酸化剤である。

【0108】

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

【0109】

本発明で用いる写真乳剤は、好ましくはメチン色素類その他によって分光増感されることにより本発明の効果を発揮する。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複号メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれを含むものであってもよい。その様な核として、例えばピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレ

ニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核を挙げることができる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0110】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核のような5~6員異節環核を有することができる。

【0111】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0112】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0113】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭58-113928号に記載されてい

るように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの増感色素を分けて添加すること、即ちこれらの増感色素の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0114】

増感色素は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2~1.2 μm の場合はハロゲン化銀1モル当たり約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

【0115】

本発明において用いるハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀乳剤を添加し、溶解させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでも良いが、最初に沃臭化銀乳剤を添加して溶解させた後、続いて増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀乳剤のヨード含量は、ホスト粒子の表面ヨード含量より低濃度のヨード含量の沃臭化銀乳剤であり、好ましくは純臭化銀乳剤である。この沃臭化銀乳剤のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径0.1 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下である。沃臭化銀乳剤の添加量は、用いるホスト粒子により変化するが、基本的には銀1モルに対して、0.005~5モル%が好ましく、より好ましくは0.1~1モル%である。

【0116】

本発明の感光材料は、支持体上に各々少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層及び青感光性層が支持体上に設けられている。各感色性層は、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を有する。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置さ

れる。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、D E 1, 1 2 1, 4 7 0あるいはG B 9 2 3, 0 4 5に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、同62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0117】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(B L)／高感度青感光性層(B H)／高感度緑感光性層(G H)／低感度緑感光性層(G L)／高感度赤感光性層(R H)／低感度赤感光性層(R L)の順、またはB H／B L／G L／G H／R H／R Lの順、またはB H／B L／G H／G L／R L／R Hの順等に設置することができる。

【0118】

また特公昭55-34932公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／G H／R H／G L／R Lの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／G L／R L／G H／R Hの順に配列することもできる。

【0119】

また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。

【0120】

このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202

4 6 4 に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4 層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【 0 1 2 1 】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料が、支持体上にそれぞれ少なくとも1 層のイエローカプラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカプラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層及び非感光性層を有し、特定感度6 4 0 以上であるハロゲン化銀カラー写真感光材料である場合、前記の赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の5 8 0 n m における分光感度 $S_{R(580)}$ が該層の最高感度波長における分光感度 $S_{R(max)}$ に対して以下の関係にあることが好ましい。

$$0.6 \leq S_{R(max)} - S_{R(580)} \leq 0.9.$$

【 0 1 2 2 】

また、前記の赤感性ハロゲン化銀乳剤層（2 以上の乳剤層全体として）が5 0 0 n m から6 0 0 n m の範囲で他の層より受ける重層効果の分光感度分布の重心感度波長 (λ_{-R}) が $500 \text{ nm} < \lambda_{-R} \leq 560 \text{ nm}$ であり、かつ前記の緑感性ハロゲン化銀乳剤層（2 以上の乳剤層全体として）の分光感度分布の重心感度波長 (λ_G) が $520 \text{ nm} < \lambda_G \leq 580 \text{ nm}$ であり、かつ $\lambda_G - \lambda_{-R} \geq 5 \text{ nm}$ であることが好ましい。

【 0 1 2 3 】

この際に用いられる増感色素、固体分散染料は、特開平1 1 - 3 0 5 3 9 6 号に記載のものをを用いることができる。また、上記の特定感度、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が、他の層より受ける重層効果の分光感度分布の重心感度波長は、特開平1 1 - 3 0 5 3 9 6 号に記載の方法で求めることが出来る。

【 0 1 2 4 】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、赤感光層および緑感光層の分光感度 $S_{R(580)}$ 、 $S_{G(580)}$ が以下の範囲を同時に満たすことが好ましい。ここで、 $S_{G(580)}$

0)、 $S_{R(580)}$ はそれぞれの波長において各々マゼンタ発色、シアン発色の最低濃度プラス1.0の濃度を得るのに必要な露光量の逆数の対数値によって定義される。 $S_{G(max)}$ および $S_{R(max)}$ は、各々赤感光層及び緑感光層の最高感度波長における感度をいう。また、分光感度は露光アンダー部分から露光オーバー部分まで変化しないことが好ましい。

$$0.6 \leq S_{R(max)} - S_{R(580)} \leq 0.9$$

$$0.6 \leq S_{G(max)} - S_{G(580)} \leq 1.1.$$

【0125】

また、赤感光性層の最高感度となる波長は610nmから640nmにあり、好ましくは、620nmから635nmにある。さらに、650nmにおける赤感光性層の分光感度 $S_{R(650)}$ は以下の関係にあることが望ましい。

$$S_{R(650)} \leq S_{R(max)} - 0.7$$

ここで分光感度の定義は前述の定義と同じである。

【0126】

また、緑感光性層の最高感度となる波長は520nmから580nmにあり、好ましくは、540nmから565nmにある。また、525nmにおける緑感光性層の分光感度 $S_{G(525)}$ は以下の関係にあることが望ましい。

$$0.1 \leq S_{G(max)} - S_{G(525)} \leq 0.3.$$

【0127】

色再現性を改善するための手段として層間抑制効果を利用することが好ましい。特に、緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心感度波長(λ_G)が $20\text{nm} < \lambda_G \leq 580\text{nm}$ であり、かつ、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が 500nm から 600nm の範囲で他のハロゲン化銀乳剤層より受ける重層効果の大きさの分光感度分布の重心波長(λ_R)が $500\text{nm} < \lambda_R < 560\text{nm}$ であり、かつ、 $\lambda_G - \lambda_R$ が5nm以上、好ましくは10nm以上であることが好ましい。

【0128】

特定波長域で前記の様な赤感性層への重層効果を与えるには、別に設けた所定に分光増感されたハロゲン化銀粒子を含む重層効果ドナー層を設けることが好ま

しい。本発明の分光感度を実現させるためには、重層効果ドナー層の重層感度波長は510nm～540nmに設定される。

【0129】

ここで、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が500nmから600nmの範囲で他のハロゲン化銀乳剤層から受ける重層効果の大きさの波長の分布の重心波長 λ_{-R} は、特開平11-305396号に記載されている方法で求めることができる。また、 λ_{-R} を求める手順と同様に λ_{-B} を求めた際、重層効果ドナー層の与える重層効果は、特開平11-305396号に記載の条件（式（2））を満たす必要がある。

【0130】

また重層効果を与える素材としては、現像により得た現像主薬の酸化生成物と反応して現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物を用いる。例えば、DIR（現像抑制剤放出型）カプラー、DIR-ハイドロキノン、DIR-ハイドロキノン又はその前駆体を放出するカプラー等が用いられる。拡散性の大きい現像抑制剤の場合には、このドナー層を重層多層構成中どこに位置させても、現像抑制効果を得ることができるが、意図しない方向への現像抑制効果も生じるためこれを補正するために、ドナー層を発色させる（例えば、望ましくない現像抑制剤の影響を受ける層と同じ色に発色させる）ことが好ましい。本発明の感光材料が所望する分光感度を得るには、重層効果を与えるドナー層は、マゼンタ発色することが好ましい。

【0131】

赤感層に重層効果を与える層に用いられるハロゲン化銀粒子は、例えば、そのサイズ、形状について特に限定されないが、アスペクト比の高いいわゆる平板状粒子や粒子サイズのそろった単分散乳剤、ヨードの層状構造を有する沃臭化銀粒子が好ましく用いられる。また、露光ラチチュードを拡大するために、粒子サイズの異なる2種以上の乳剤を混合することが好ましい。

【0132】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、支持体上のどの位置に塗設しても良いが、青感層より支持体に近く赤感性層より支持体から遠い位置に塗設することが

好ましい。またイエローフィルター層より支持体に近い側にあるのが更に好ましい。

【0133】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、緑感性層よりも支持体に近く、赤感性層よりも支持体から遠い側にあることがさらに好ましく、緑感性層の支持体に近い側に隣接して位置することが最も好ましい。この場合「隣接する」とは中間層などを間に介さないことを言う。

赤感層に重層効果を与える層は複数の層から成ってもよい。その場合、それらの位置はお互いに隣接していても離れていてもよい。

【0134】

本発明の感光材料に用いる乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0135】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学増感および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRD No. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0136】

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0137】

US（米国特許） 4, 082, 553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4, 626, 498、特開昭59-214852に記載の粒

子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4, 626, 498、特開昭59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。

【0138】

粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75 μm 、特に0.05～0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の質量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0139】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01～0.5 μm が好ましく、0.02～0.2 μm がより好ましい。

【0140】

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物

または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【 0 1 4 1 】

本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャーItem 1 7 6 4 3 (1978年12月)、同Item 1 8 7 1 6 (1979年11月) および同Item 3 0 8 1 1 9 (1989年12月) に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

【 0 1 4 2 】

| 添加剤種類 | R D 17643 | R D 18716 | R D 308119 |
|------------------------------|-----------|-------------------|-------------|
| 1 化学増感剤 | 23頁 | 648頁右欄 | 996頁 |
| 2 感度上昇剤 | | 同 上 | |
| 3 分光増感剤、 強色増感剤 | 23～24頁 | 648頁右欄～ 649頁右欄 | 996右～ 998右 |
| 4 増 白 剤 | 24頁 | | 998右 |
| 5 カブリ防止剤 および安定剤 | 24～25頁 | 649頁右欄 | 998右～1000右 |
| 6 光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤 | 25～26頁 | 649頁右欄～ 650頁左欄 | 1003左～1003右 |
| 7 ステイン防止剤 | 25頁右欄 | 650左～右欄 | 1002右 |
| 8 色素画像安定剤 | 25頁 | | 1002右 |
| 9 硬 膜 剤 | 26頁 | 651頁左欄 | 1004右～1005左 |
| 10 バインダー | 26頁 | 同 上 | 1003右～1004右 |
| 11 可塑剤、潤滑剤 | 27頁 | 650頁右欄 | 1006左～1006右 |
| 12 塗布助剤、 表面活性剤 | 26～27頁 | 同 上 | 1005左～1006左 |
| 13 スタチック | 27頁 | 同 上 | 1006右～1007左 |

防止剤

14 マット剤

1008左～1009左。

【0143】

本発明の写真感光材料ならびにその感光材料において用い得る乳剤に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、DIRカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0565096A1号（1993年10月13日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【0144】

1. 層構成：61頁23～35行、61頁41行～62頁14行、
2. 中間層：61頁36～40行、
3. 重層効果付与層：62頁15～18行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62頁21～25行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62頁26～30行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31～34行、
7. 乳剤製造法：62頁35～40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41～42行、
9. 平板粒子：62頁43～46行、
10. 粒子の内部構造：62頁47行～53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行～63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学増感：63頁6～9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10～13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14～31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32～43行、
16. 塗布銀量：63頁49～50行、
17. ホルムアルデヒドスカベンジャー：64頁54～57行、
18. メルカプト系カブリ防止剤：65頁1～2行、
19. かぶらせ剤等放出剤：65頁3～7行、
20. 色素：65頁7～10行、

21. カラーカプラー全般：65頁11～13行、
22. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：65頁14～25行、
23. ポリマーカプラー：65頁26～28行、
24. 拡散性色素形成カプラー：65頁29～31行、
25. カラードカプラー：65頁32～38行、
26. 機能性カプラー全般：65頁39～44行、
27. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45～48行、
28. 現像促進剤放出カプラー：65頁49～53行、
29. その他のDIRカプラー：65頁54行～66頁4行、
30. カプラー分散方法：66頁5～28行、
31. 防腐剤・防かび剤：66頁29～33行、
32. 感材の種類：66頁34～36行、
33. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1行、
34. バック層：67頁3～8行、
35. 現像処理全般：67頁9～11行、
36. 現像液と現像薬：67頁12～30行、
37. 現像液添加剤：67頁31～44行、
38. 反転処理：67頁45～56行、
39. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
40. 現像時間：68頁13～15行、
41. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
42. 自動現像機：69頁32～40行、
43. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
44. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
45. 現像薬感材内蔵：70頁24～33行、
46. 現像処理温度：70頁34～38行、
47. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行。

【0145】

また、欧州特許第602600号公報に記載の、2-ピリジンカルボン酸また

は2, 6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1~2モル/リットル（以下、リットルを「L」とも表記する。）の範囲で含有させることが好ましい。

【0146】

次に、本発明に好ましく用いられる磁気記録層について説明する。

本発明に好ましく用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0147】

本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積では S_{BET} で $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。

【0148】

強磁性体の飽和磁化(σ_s)は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{A/m}$ である。強磁性体粒子を、シリカおよび／またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0149】

磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は

生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のTgは -40°C ～ 300°C 、質量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【0150】

前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ である。磁性体粒子とバインダーの質量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は $0.005\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01\sim 2\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01～0.50が好ましく、0.03～0.20がより好ましく、0.04～0.15が特に好ましい。

【0151】

磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロ

ール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0152】

磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【0153】

次に本発明に好ましく用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2, 6-ナフタレートである。

【0154】

平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明で用いるポリエステルのT_gは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0155】

次に、ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上T_g未満、より好ましくはT_g-20℃以上T_g未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₅等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【0156】

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0157】

次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0158】

次に、下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原

料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロロフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。 SiO_2 、 TiO_2 、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（ $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ ）をマット剤として含有させてもよい。

【0159】

また、本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0160】

帯電防止剤として最も好ましいものは、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 の中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物（Sb, P, B, In, S, Si, Cなど）の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。

【0161】

感材への含有量としては、 $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

【0162】

本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で 0.25 以下 0.01 以上である。この時の測定は直径 5mm のステンレス球に対し、 $60 \text{cm}/\text{分}$ で搬送した時の値を表す（ 25°C 、 $60\% \text{RH}$ ）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてももほぼ同レベルの値となる。

【 0 1 6 3 】

本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【 0 1 6 4 】

本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9/1又は5/5(モル比)）、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8～10 μ mが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9～1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。また、マット性を高めるために0.8 μ m以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート(0.2 μ m)、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9/1(モル比)、0.3 μ m)、ポリスチレン粒子(0.25 μ m)、コロイダルシリカ(0.03 μ m)が挙げられる。

【 0 1 6 5 】

次に、本発明で用いられるフィルムパトローネについて記載する。本発明で用いられるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明で用いるパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボン

ブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトロネのサイズは現在135サイズのままだでもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトロネのケースの容積は、 30cm^3 以下好ましくは 25cm^3 以下とすることが好ましい。パトロネおよびパトロネケースに使用されるプラスチックの質量は5g~15gが好ましい。

【0166】

更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトロネでもよい。またフィルム先端がパトロネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトロネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトロネに収納されていてもよいし、異なるパトロネでもよい。

【0167】

本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フイルム（株）（以下、富士フイルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（順にISO 200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げるができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フイルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フイルム製フジカラー写ルンですーパースリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0168】

これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

(1) 受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）

(2) デタッチ工程 (カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す)

(3) フィルム現像

(4) リアタッチ工程 (現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す)

(5) プリント (C/H/P3 タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー [好ましくは富士フィルム製 SUPER FA8] に連続自動プリント)

(6) 照合・出荷 (カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷)。

【 0 1 6 9 】

これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B,AL/FP362B/FP362B,AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR / PP3008A/ PP1828AR/ PP1828A/ PP1258AR/ PP1258A/ PP728AR/ PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。

【 0 1 7 0 】

フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100及びAT200/AT100が好ましい。

【 0 1 7 1 】

APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラー

プリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZipディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【 0 1 7 2 】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zipディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【 0 1 7 3 】

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【 0 1 7 4 】

【実施例】

以下、実施例に従って本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 1 7 5 】

(実施例1)

レンズ付き感光材料包装ユニットに装填するカラー感光材料を以下の製法により作製した。

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0176】

乳剤 Em-K の調製

(種乳剤の調製)

質量平均分子量 15000 の低分子量酸化処理ゼラチン 1.0 g、KBr 0.9 g を含む水溶液 1200 mL を 35℃ に保ち激しく攪拌した。AgNO₃, 1.85 g を含む水溶液 40 mL と KBr, 1.82 g および分子量 15000 の低分子量ゼラチン 1.0 g を含む水溶液 35 mL をダブルジェット法で 30 秒間添加し、核形成を行った。添加終了後、直ちに KBr 5.4 g を加えて、75℃ に昇温し熟成を行った。熟成終了後、質量平均分子量 10 万のアルカリ処理ゼラチンを無水コハク酸で化学修飾したゼラチン 35 g を添加し、その後 pH を 5.5 に調整した。AgNO₃, 36 g を含む水溶液 250 mL と KBr 21.2 g および KI 2.81 g とを含む水溶液 282 mL を銀電位 -5 mV に保ちながらダブルジェット法で 25 分間に亘り添加した。その後、AgNO₃, 200 g を含む水溶液 650 mL と KBr 134.1 g および KI 13.9 g とを含む水溶液 900 mL をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.4 倍になるように流量加速して 100 分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して +5 mV に保った。水洗した後、ゼラチンを加え pH 5.7、pAg 8.8、乳剤 1 kg 当たりの銀換算の質量 139.0 g、ゼラチン質量 56 g に調整し、種乳剤とした。

【0177】

カルシウム濃度が 1 ppm の石灰処理ゼラチン 33 g、KBr 3.4 g を含む水溶液 1200 mL を 75℃ に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を 89 g 加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を 0.3 g 添加した。H₂SO₄ を添加して pH を 5.8 に調整し、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2 mg と二酸化チオ尿素 2 mg を添加した後、AgNO₃, 51.0 g を含む水溶液 600 mL と KBr 36.2 g および KI 3.49 g とを含む水溶液 600 mL をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.1 倍になるように流量加速して 85 分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -35 mV に保った。さらに、AgNO₃, 44.7 g を含む水溶

液 300 mL と KBr 30.6 g および KI 3.06 g とを含む水溶液 300 mL をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.1 倍になるように流量加速して 56 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -35 mV に保った。

【0178】

次に、 AgNO_3 36.9 g を含む水溶液 180 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 40 分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して +10 mV に保った。KBr を添加して銀電位を -70 mV に調整した後、 $0.037 \mu\text{m}$ の粒子サイズの AgI 微粒子乳剤を KI 質量換算で 1.38 g 添加した。添加終了後、直ちに、 AgNO_3 17.4 g を含む水溶液 100 mL を 15 分間に亘り添加した。水洗した後、ゼラチンを添加し 40℃ で pH 5.8、 pAg 8.7 に調整した。60℃ に昇温した後、化合物 2 および増感色素 ExS-10、ExS-13 を添加し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、ヘキサフルオロフェニルジフェニルホスフィンセレニド、化合物 (F-11) と、化合物 3 を添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に後掲の化合物 (F-3) を添加した。

【0179】

この乳剤は、平均球相当直径 $1.65 \mu\text{m}$ 、平均円相当直径 $3.10 \mu\text{m}$ 、円相当直径の変動係数 20%、アスペクト比 10.0 の平板状粒子であった。また、アスペクト比 5 以上の粒子が全粒子の投影面積に占める割合は 90% であった。前述した同様の測定による双晶面間隔は $0.015 \mu\text{m}$ であった。

【0180】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で 80% 以内に転位線が存在しない粒子が全数の約 98% であり、粒子外周部から投影面積で 20% の粒子周辺部には 1 粒子当り 10 本以上の転位線が観察された。

【0181】

乳剤 Em-A/E

質量平均分子量 15000 の低分子量酸化処理ゼラチン 1.6 g、KBr 1.

0 g を含む水溶液 1300 mL を 58℃ に保ち、pH を 9 に調整し激しく攪拌した。

【0182】

AgNO₃ 1.3 g を含む水溶液と KBr 1.1 g と質量平均分子量 15000 の低分子量酸化処理ゼラチン 0.7 g を含む水溶液をダブルジェット法で 30 秒間に渡り添加し、核形成を行った。KBr を 6.6 g 添加し、78℃ に昇温して熟成した。熟成終了後、質量平均分子量 10 万のアルカリ処理ゼラチンを無水コハク酸で化学修飾したゼラチン 15.0 g を添加し、その後 pH を 5.5 に調整した。AgNO₃ 29.3 g を含む水溶液 230 mL と KBr 15.8 g および KI 1.92 g とを含む水溶液をダブルジェット法で 30 分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。さらに、AgNO₃ 64.5 g を含む水溶液と KBr 42.3 g および KI 5.14 g とを含む水溶液 233 mL をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.33 倍になるように流量加速して 37 分間に亘り添加した。この時、添加されている間、銀電位を -20 mV に保った。次に、AgNO₃ 70.8 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で銀電位を -10 mV に保ちながら 35 分間に亘り添加した。

【0183】

温度を 40℃ に降温した後、化合物 1 を 4.9 g 添加し、さらに 0.8 M の亜硫酸ナトリウム水溶液を 32 mL 添加した。次に NaOH 水溶液を用いて pH 9.0 に調整し 5 分間保持した。温度を 55℃ に昇温した後、H₂SO₄ にて pH を 5.5 に調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを 1 mg 添加し、カルシウム濃度が 1 ppm の石灰処理ゼラチンを 13 g 添加した。添加終了後、AgNO₃ 71.0 g を含む水溶液 250 mL および KBr 水溶液を銀電位を +75 mV に保ちながら 20 分間に亘り添加した。この時、黄血塩を銀 1 モルに対して 1.0×10^{-5} モルおよび K₂IrCl₆ を銀 1 モルに対して 1×10^{-8} モル添加した。水洗した後、ゼラチンを添加し 40℃ で pH 6.5、pAg 8.8 に調整した。

【0184】

この乳剤は、平均球相当直径 $1.33\ \mu\text{m}$ 、平均円相当直径 $2.63\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 11.4 の平板状粒子であった。また、アスペクト比 5 以上の粒子が全粒子の投影面積に占める割合は 95% であり、双晶面間隔は $0.012\ \mu\text{m}$ であった。

【0185】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で 80% 以内に転位線が存在しない粒子が全数の約 90% であり、粒子外周部から投影面積で 20% の粒子周辺部には 1 粒子当たり 10 本以上の転位線が観察された。

【0186】

(乳剤 Em-A の調製)

56℃ に昇温した後、化合物 2 および増感色素 ExS-1、ExS-2、ExS-3 を添加した後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、ヘキサフルオロフェニルジフェニルホスフィンセレニドおよび後掲の化合物 (F-11)、化合物 3 を添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に後掲の化合物 (F-2) を添加した。

【0187】

(乳剤 Em-E の調製)

乳剤 Em-B において、増感色素を ExS-7、ExS-8、ExS-9 に変更した以外は同様の化学増感を施し、乳剤 Em-E とした。

【0188】

乳剤 Em-N の製法

脱イオンゼラチン 48 g、KBr 0.75 g とを含む水溶液 1250 mL を 70℃ に保ち激しく攪拌した。

この溶液中に、 AgNO_3 12.0 g を含む水溶液 276 mL と等モル濃度の KBr 水溶液をダブルジェット法により 7 分間かけて $p\text{Ag}$ 7.26 に保ちながら添加した。次に、 AgNO_3 108.0 g を含む水溶液 600 mL と等モル濃度の KBr と KI の混合水溶液 (2.0 モル% の KI) をダブルジェット法により 18 分 30 秒かけて $p\text{Ag}$ 7.30 に保ちながら添加した。この時、添加終了

する5分前に0.1質量%のチオスルホン酸水溶液を18.0 mL添加した。通常のフロキュレーション法による脱塩・水洗を行って再分散させた後、40℃でpH6.2、pAg7.6に調整した。温度を40℃に制御した後、化合物2および増感色素ExS-10、ExS-12を添加し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、ヘキサフルオロフェニルジフェニルホスフィンセレニド、化合物(F-11)、化合物3とを添加した後、68℃に昇温し、最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物(F-2)を添加した。

この乳剤は、球相当径0.19 μ m、球相当径の変動係数14%の立方体粒子であった。

【0189】

乳剤Em-B~D、Em-F~JおよびEm-L~Rは、上記乳剤Em-A、E、Kの調製における温度、pH、銀電位、硝酸銀量、KI量、化合物量、増感色素種、種乳剤量などを適宜変更することによって調製した。

このようにして調製した乳剤の一覧表を表1に示す。

【0190】

【表 1】

表 1

| | 円相当径 (μm) | アスペクト比 | 球相当径 (μm) | 粒子形状 | 転位線 (本/粒子) | 双晶面 間隔 (μm) |
|------|---------------------------|--------|---------------------------|------|---------------|--------------------------------|
| Em-A | 2.63 | 11.4 | 1.33 | 平板 | 10 本以上 | 0.012 |
| Em-B | 1.50 | 6.0 | 0.80 | 平板 | 10 本以上 | 0.012 |
| Em-C | 0.85 | 7.1 | 0.51 | 平板 | 10 本以上 | 0.012 |
| Em-D | 0.40 | 2.7 | 0.35 | 平板 | 10 本以上 | 0.011 |
| Em-E | 2.63 | 11.4 | 1.33 | 平板 | 10 本以上 | 0.012 |
| Em-F | 2.00 | 3.0 | 0.92 | 平板 | 10 本以上 | 0.013 |
| Em-G | 1.60 | 7.0 | 0.79 | 平板 | 10 本以上 | 0.012 |
| Em-H | 0.85 | 7.1 | 0.51 | 平板 | 10 本以上 | 0.012 |
| Em-I | 0.58 | 3.2 | 0.45 | 平板 | 10 本以上 | 0.010 |
| Em-J | 2.00 | 7.0 | 0.92 | 平板 | 10 本以上 | 0.012 |
| Em-K | 3.10 | 10.0 | 1.65 | 平板 | 10 本以上 | 0.015 |
| Em-L | 1.25 | 4.3 | 0.89 | 平板 | 10 本以上 | 0.011 |
| Em-M | 0.55 | 4.6 | 0.37 | 平板 | 10 本以上 | 0.010 |
| Em-N | - | - | 0.19 | 立方体 | - | - |
| Em-O | 1.76 | 9.5 | 0.95 | 平板 | 10 本以上 | 0.012 |
| Em-P | 2.20 | 6.9 | 1.33 | 平板 | 10 本以上 | 0.013 |
| Em-Q | 1.50 | 6.0 | 0.80 | 平板 | 10 本以上 | 0.012 |
| Em-R | 0.85 | 7.1 | 0.51 | 平板 | 10 本以上 | 0.012 |

【0191】

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料 101 を作製した。

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー

E x S : 分光増感色素

UV : 紫外線吸収剤

E x M : マゼンタカプラー

H B S : 高沸点有機溶剤

E x Y : イエローカプラー

H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式

が挙げられている)。

【 0 1 9 2 】

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。また、分光増感色素については同一層のハロゲン化銀 1 モルに対する塗布量をモル単位で示した。

【 0 1 9 3 】

第 1 層 (第 1 ハレーション防止層)

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 黒色コロイド銀 | 銀 | 0. 0 7 0 |
| ゼラチン | | 0. 6 6 0 |
| E x M - 1 | | 0. 0 4 8 |
| C p d - 2 | | 0. 0 0 1 |
| F - 8 | | 0. 0 0 1 |
| H B S - 1 | | 0. 0 9 0 |
| H B S - 2 | | 0. 0 1 0。 |

【 0 1 9 4 】

第 2 層 (第 2 ハレーション防止層)

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 黒色コロイド銀 | 銀 | 0. 0 9 0 |
| ゼラチン | | 0. 8 3 0 |
| E x M - 1 | | 0. 0 5 7 |
| E x F - 1 | | 0. 0 0 2 |
| F - 8 | | 0. 0 0 1 |
| H B S - 1 | | 0. 0 9 0 |
| H B S - 2 | | 0. 0 1 0。 |

【 0 1 9 5 】

第 3 層 (中間層)

| | | |
|-----------|--|----------|
| E x C - 2 | | 0. 0 1 0 |
| C p d - 1 | | 0. 0 8 6 |
| U V - 2 | | 0. 0 2 9 |
| U V - 3 | | 0. 0 5 2 |

| | |
|-------|--------|
| UV-4 | 0.011 |
| HBS-1 | 0.100 |
| ゼラチン | 0.580。 |

【0196】

第4層（低感度赤感乳剤層）

| | | |
|-------|---|----------------------|
| Em-D | 銀 | 0.47 |
| Em-C | 銀 | 0.57 |
| Exc-1 | | 0.311 |
| Exc-2 | | 0.010 |
| Exc-3 | | 0.072 |
| Exc-4 | | 0.101 |
| Exc-5 | | 0.005 |
| Exc-6 | | 0.008 |
| Exc-8 | | 0.071 |
| Exc-9 | | 0.010 |
| ExS-1 | | 1.4×10^{-3} |
| ExS-2 | | 6.0×10^{-4} |
| ExS-3 | | 2.0×10^{-5} |
| UV-2 | | 0.036 |
| UV-3 | | 0.067 |
| UV-4 | | 0.014 |
| Cpd-2 | | 0.010 |
| Cpd-4 | | 0.012 |
| HBS-1 | | 0.240 |
| HBS-5 | | 0.010 |
| ゼラチン | | 1.630。 |

【0197】

第5層（中感度赤感乳剤層）

| | | |
|------|---|------|
| Em-B | 銀 | 0.63 |
|------|---|------|

| | |
|-------|-----------------------|
| Exc-1 | 0. 111 |
| Exc-2 | 0. 039 |
| Exc-3 | 0. 018 |
| Exc-4 | 0. 074 |
| Exc-5 | 0. 019 |
| Exc-6 | 0. 024 |
| Exc-8 | 0. 010 |
| Exc-9 | 0. 005 |
| Exs-1 | $6. 3 \times 10^{-4}$ |
| Exs-2 | $2. 6 \times 10^{-4}$ |
| Exs-3 | $8. 7 \times 10^{-6}$ |
| Cpd-2 | 0. 020 |
| Cpd-4 | 0. 021 |
| HBS-1 | 0. 129 |
| ゼラチン | 0. 900。 |

【0198】

第6層（高感度赤感乳剤層）

| | | |
|--------|---|-----------------------|
| Em-A | 銀 | 1. 27 |
| Exc-1 | | 0. 122 |
| Exc-6 | | 0. 032 |
| Exc-8 | | 0. 110 |
| Exc-9 | | 0. 005 |
| Exc-10 | | 0. 159 |
| Exs-1 | | $3. 2 \times 10^{-4}$ |
| Exs-2 | | $2. 6 \times 10^{-4}$ |
| Exs-3 | | $8. 8 \times 10^{-6}$ |
| Cpd-2 | | 0. 068 |
| Cpd-4 | | 0. 015 |
| HBS-1 | | 0. 440 |

ゼラチン 1. 610。

【0199】

第7層（中間層）

| | |
|------------------|---------|
| C p d - 1 | 0. 081 |
| C p d - 6 | 0. 002 |
| 固体分散染料 E x F - 4 | 0. 015 |
| H B S - 1 | 0. 049 |
| ポリエチルアクリレートラテックス | 0. 088 |
| ゼラチン | 0. 759。 |

【0200】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

| | | |
|-----------|---|-----------------------|
| E m - J | 銀 | 0. 40 |
| C p d - 4 | | 0. 010 |
| E x M - 2 | | 0. 082 |
| E x M - 3 | | 0. 006 |
| E x M - 4 | | 0. 026 |
| E x Y - 1 | | 0. 010 |
| E x Y - 4 | | 0. 040 |
| E x C - 7 | | 0. 007 |
| E x S - 4 | | $7. 0 \times 10^{-4}$ |
| E x S - 5 | | $2. 5 \times 10^{-4}$ |
| H B S - 1 | | 0. 203 |
| H B S - 3 | | 0. 003 |
| H B S - 5 | | 0. 010 |
| ゼラチン | | 0. 570。 |

【0201】

第9層（低感度緑感乳剤層）

| | | |
|---------|---|-------|
| E m - H | 銀 | 0. 23 |
| E m - G | 銀 | 0. 15 |

| | | |
|----------|---|-----------------------|
| Em - I | 銀 | 0. 2 6 |
| ExM - 2 | | 0. 3 8 8 |
| ExM - 3 | | 0. 0 4 0 |
| ExY - 1 | | 0. 0 0 3 |
| ExY - 3 | | 0. 0 0 2 |
| ExC - 7 | | 0. 0 0 9 |
| ExS - 5 | | $3. 0 \times 10^{-4}$ |
| ExS - 6 | | $8. 4 \times 10^{-5}$ |
| ExS - 7 | | $1. 1 \times 10^{-4}$ |
| ExS - 8 | | $4. 5 \times 10^{-4}$ |
| ExS - 9 | | $1. 3 \times 10^{-4}$ |
| HB S - 1 | | 0. 3 3 7 |
| HB S - 3 | | 0. 0 1 8 |
| HB S - 4 | | 0. 2 6 0 |
| HB S - 5 | | 0. 1 1 0 |
| Cp d - 5 | | 0. 0 1 0 |
| ゼラチン | | 1. 4 7 0. |

【 0 2 0 2 】

第 1 0 層 (中感度緑感乳剤層)

| | | |
|---------|---|-----------------------|
| Em - F | 銀 | 0. 4 2 |
| ExM - 2 | | 0. 0 8 4 |
| ExM - 3 | | 0. 0 1 2 |
| ExM - 4 | | 0. 0 0 5 |
| ExY - 3 | | 0. 0 0 2 |
| ExC - 6 | | 0. 0 0 3 |
| ExC - 7 | | 0. 0 0 7 |
| ExC - 8 | | 0. 0 0 8 |
| ExS - 7 | | $1. 0 \times 10^{-4}$ |
| ExS - 8 | | $7. 1 \times 10^{-4}$ |

| | |
|-------|----------------------|
| ExS-9 | 2.0×10 ⁻⁴ |
| HBS-1 | 0.096 |
| HBS-3 | 0.002 |
| HBS-5 | 0.002 |
| Cpd-5 | 0.004 |
| ゼラチン | 0.382。 |

【0203】

第11層（高感度緑感乳剤層）

| | | |
|------------------|---|----------------------|
| Em-E | 銀 | 0.95 |
| Exc-6 | | 0.002 |
| Exc-8 | | 0.010 |
| ExM-1 | | 0.014 |
| ExM-2 | | 0.023 |
| ExM-3 | | 0.023 |
| ExM-4 | | 0.005 |
| ExM-5 | | 0.040 |
| ExY-3 | | 0.003 |
| ExS-7 | | 8.4×10 ⁻⁴ |
| ExS-8 | | 5.9×10 ⁻⁴ |
| ExS-9 | | 1.7×10 ⁻⁴ |
| Cpd-3 | | 0.004 |
| Cpd-4 | | 0.007 |
| Cpd-5 | | 0.010 |
| HBS-1 | | 0.259 |
| HBS-5 | | 0.020 |
| ポリエチルアクリレートラテックス | | 0.099 |
| ゼラチン | | 0.781。 |

【0204】

第12層（イエローフィルター層）

| | |
|------------------|-----------|
| C p d - 1 | 0. 0 8 8 |
| 固体分散染料 E x F - 2 | 0. 0 5 1 |
| 固体分散染料 E x F - 8 | 0. 0 1 0 |
| H B S - 1 | 0. 0 4 9 |
| ゼラチン | 0. 5 9 3。 |

【0205】

第13層（低感度青感乳剤層）

| | | |
|-------------|---|-----------------------|
| E m - N | 銀 | 0. 1 2 |
| E m - M | 銀 | 0. 0 9 |
| E m - L | 銀 | 0. 5 0 |
| E x C - 1 | | 0. 0 2 4 |
| E x C - 7 | | 0. 0 1 1 |
| E x Y - 1 | | 0. 0 0 2 |
| E x Y - 2 | | 0. 9 5 6 |
| E x Y - 4 | | 0. 0 9 1 |
| E x S - 1 0 | | $8. 5 \times 10^{-5}$ |
| E x S - 1 1 | | $6. 4 \times 10^{-4}$ |
| E x S - 1 2 | | $8. 5 \times 10^{-5}$ |
| E x S - 1 3 | | $5. 0 \times 10^{-4}$ |
| C p d - 2 | | 0. 0 3 7 |
| C p d - 3 | | 0. 0 0 4 |
| H B S - 1 | | 0. 3 7 2 |
| H B S - 5 | | 0. 0 4 7 |
| ゼラチン | | 2. 2 0 1。 |

【0206】

第14層（高感度青感乳剤層）

| | | |
|-----------|---|----------|
| E m - K | 銀 | 1. 2 2 |
| E x Y - 2 | | 0. 2 3 5 |
| E x Y - 4 | | 0. 0 1 8 |

| | |
|--------|------------------------|
| ExS-10 | 1.5 × 10 ⁻⁴ |
| ExS-13 | 2.0 × 10 ⁻⁴ |
| Cpd-2 | 0.075 |
| Cpd-3 | 0.001 |
| HBS-1 | 0.087 |
| ゼラチン | 1.156。 |

【0207】

第15層（第1保護層）

| | | |
|-----------------|---|--------|
| 0.07 μmのヨウ臭化銀乳剤 | 銀 | 0.28 |
| UV-1 | | 0.358 |
| UV-2 | | 0.179 |
| UV-3 | | 0.254 |
| UV-4 | | 0.025 |
| F-11 | | 0.0081 |
| SA-1 | | 0.078 |
| ExF-5 | | 0.0024 |
| ExF-6 | | 0.0012 |
| ExF-7 | | 0.0010 |
| HBS-1 | | 0.175 |
| HBS-4 | | 0.050 |
| ゼラチン | | 2.231。 |

【0208】

第16層（第2保護層）

| | |
|---------------|--------|
| H-1 | 0.400 |
| B-1（直径1.7 μm） | 0.050 |
| B-2（直径1.7 μm） | 0.150 |
| B-3 | 0.050 |
| SA-1 | 0.200 |
| ゼラチン | 0.711。 |

【0209】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-6、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0210】

有機固体分散染料の分散物の調製

第12層のE x F-2を次の方法で分散した。

E x F-2のウェットケーキ（17.6質量%の水を含む） 2.800 kg
 オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム

（31質量%水溶液） 0.376 kg

F-15（7%水溶液） 0.011 kg

水 4.020 kg

計 7.210 kg

（NaOHでpH=7.2に調整）。

【0211】

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミルLMK-4を用い、周速10m/s、吐出量0.6kg/min、0.3mm径のジルコニアビーズ充填率80%で分散液の吸光度比が0.29になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.29μmであった。

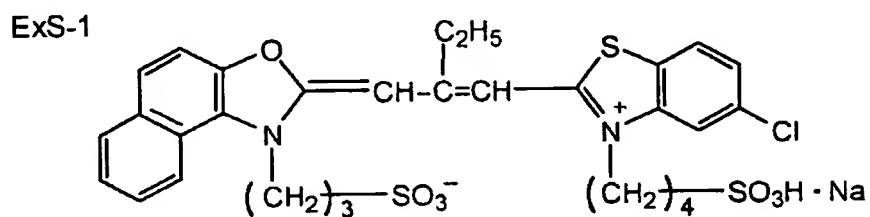
【0212】

同様にして、E x F-4、E x F-8の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.28μm、0.49μmであった。

以下、乳剤調製に使用した化合物および塗布試料作製において各層に用いた化合物を示す。

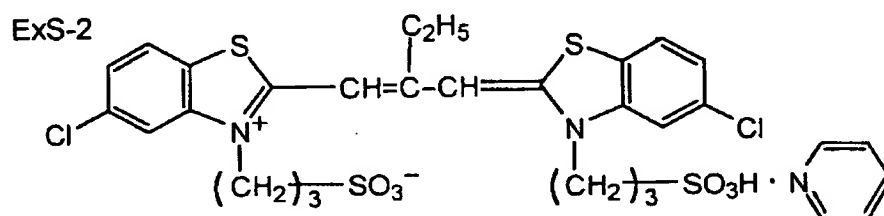
【0213】

【化 9】



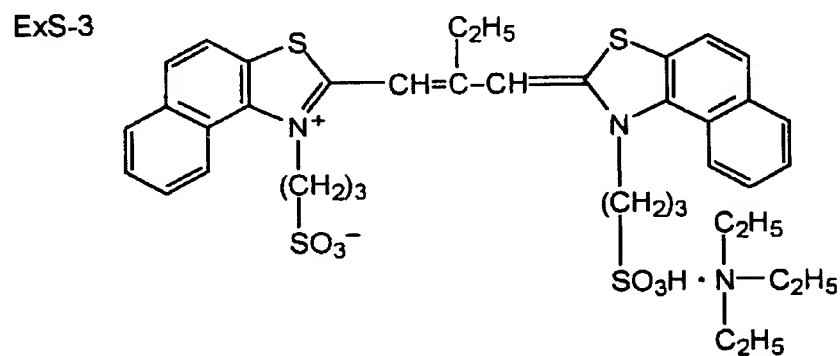
【0214】

【化 10】



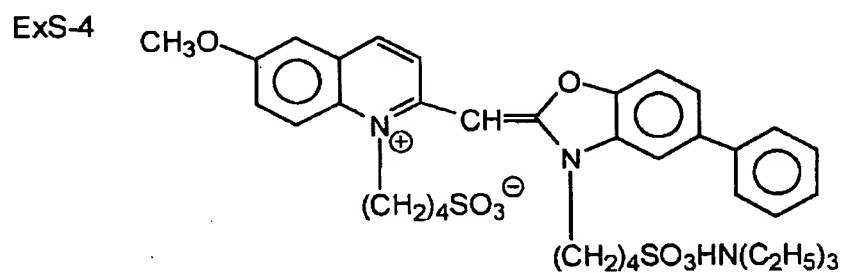
【0215】

【化 11】



【0216】

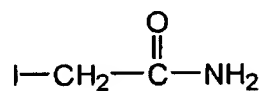
【化 1 2】



【0 2 1 7】

【化 1 3】

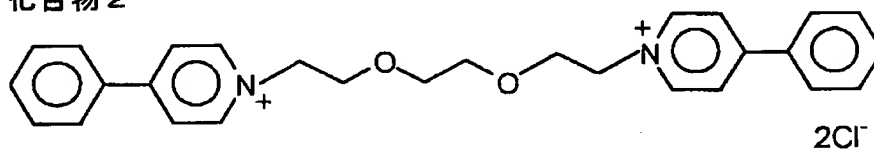
化合物 1



【0 2 1 8】

【化 1 4】

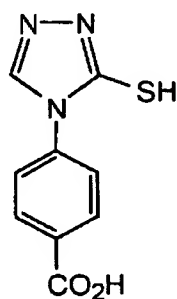
化合物 2



【0 2 1 9】

【化 1 5】

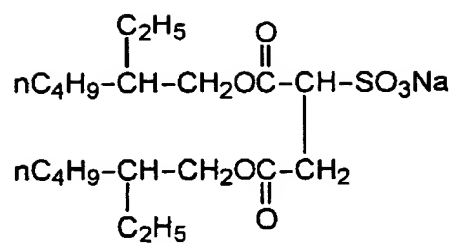
化合物 3



【0 2 2 0】

【化 1 6】

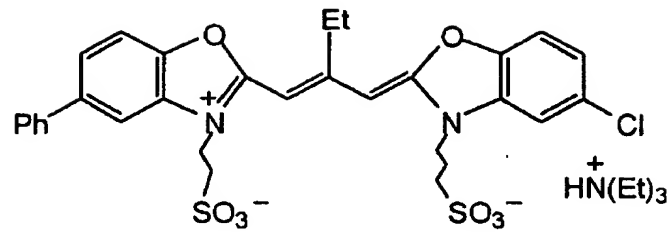
化合物 5



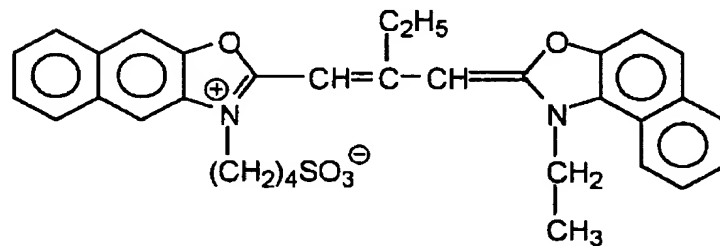
【 0 2 2 1 】

【化 17】

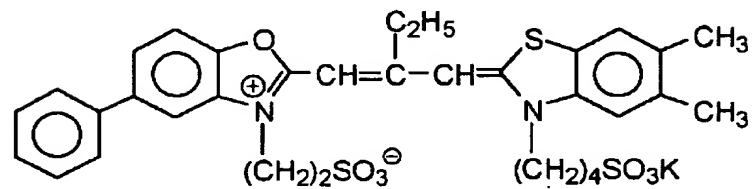
ExS-5



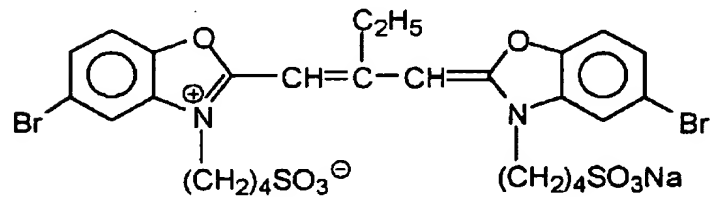
ExS-6



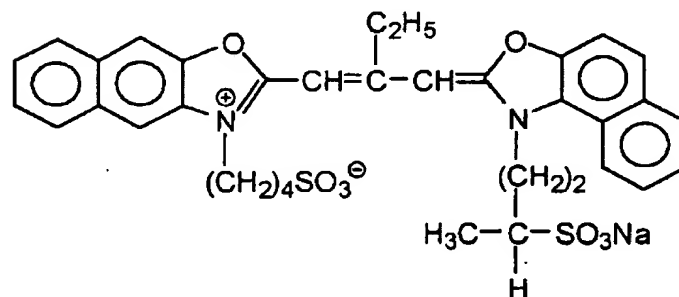
ExS-7



ExS-8



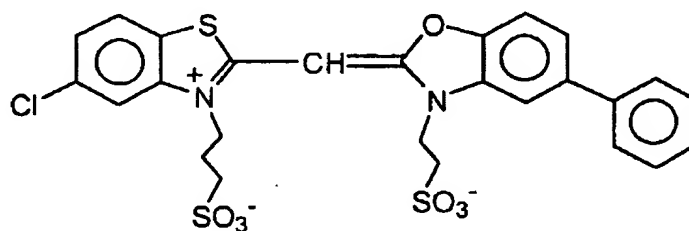
ExS-9



【 0 2 2 2 】

【化 18】

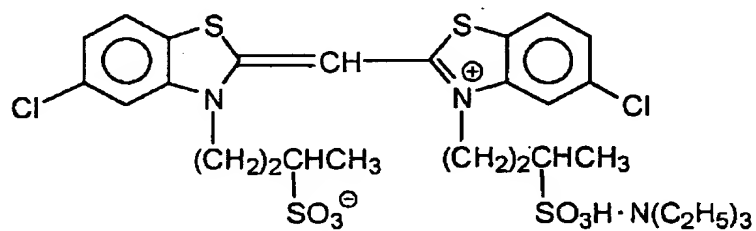
ExS-10



【0223】

【化 19】

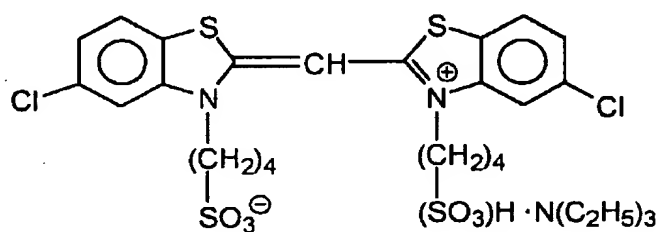
ExS-11



【0224】

【化 20】

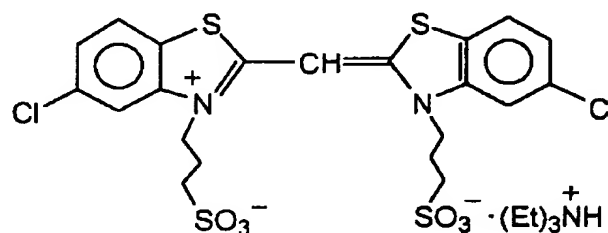
ExS-12



【0225】

【化 21】

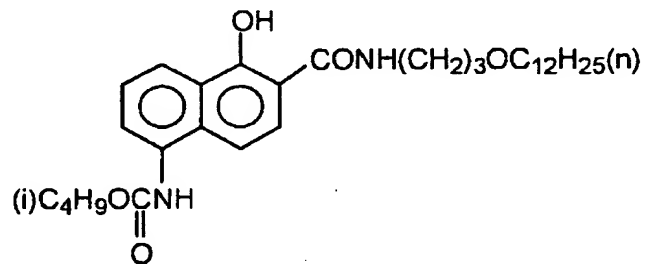
ExS-13



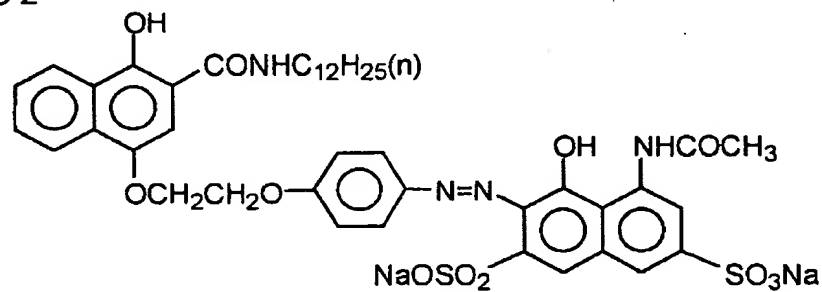
【 0 2 2 6 】

【 化 2 2 】

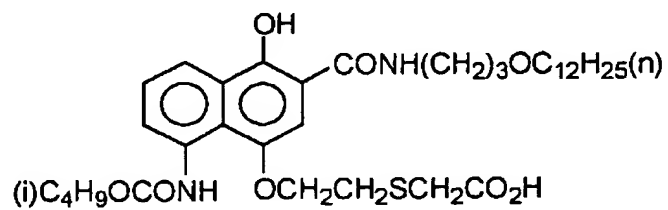
ExC-1



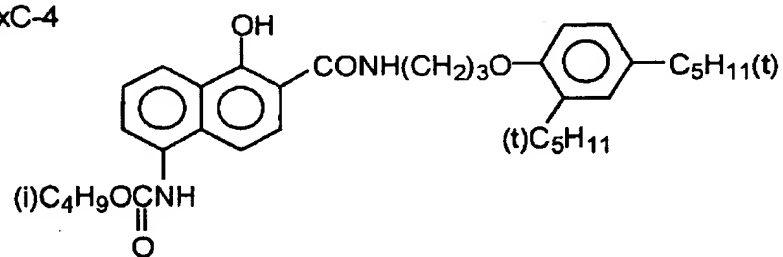
ExC-2



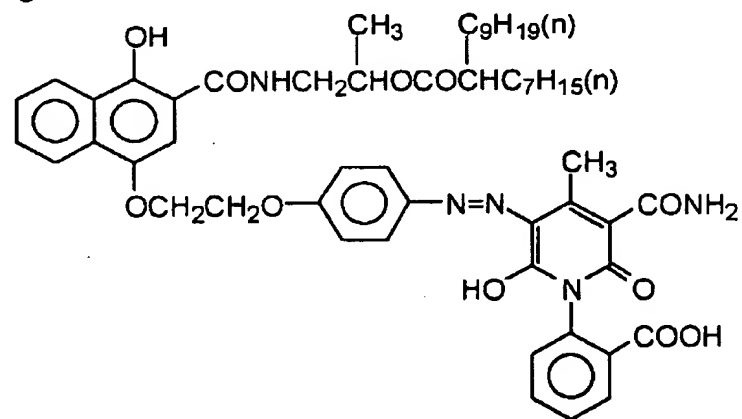
ExC-3



ExC-4



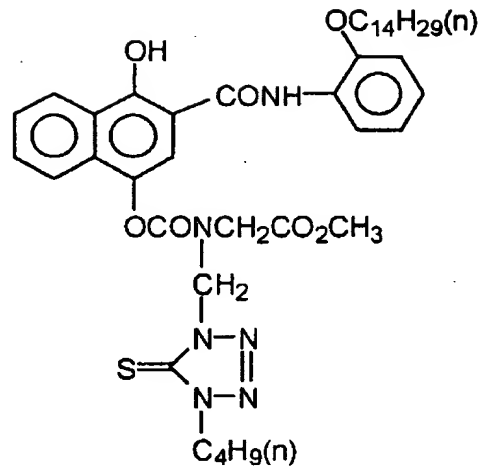
ExC-5



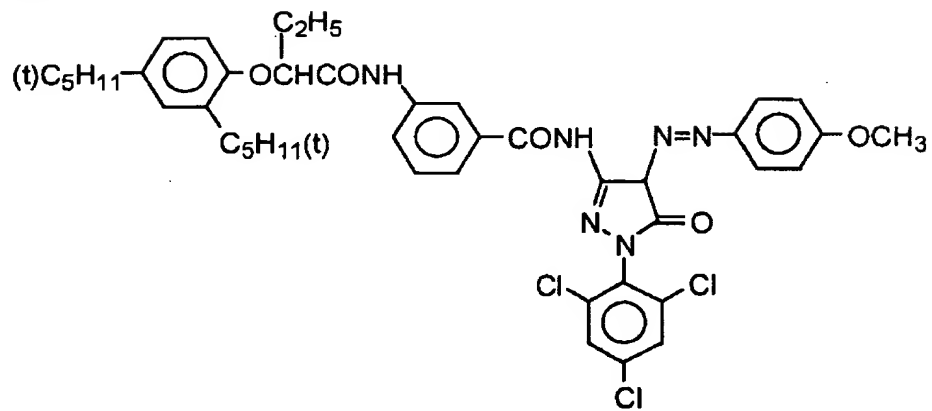
【 0 2 2 7 】

【 化 2 3 】

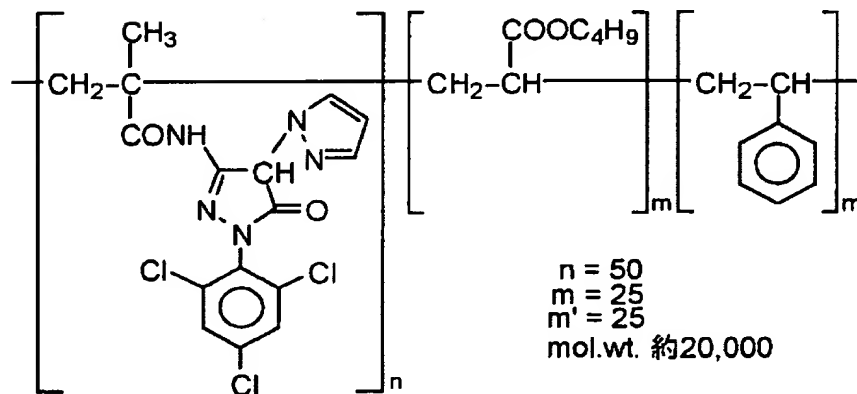
ExC-6



ExM-1



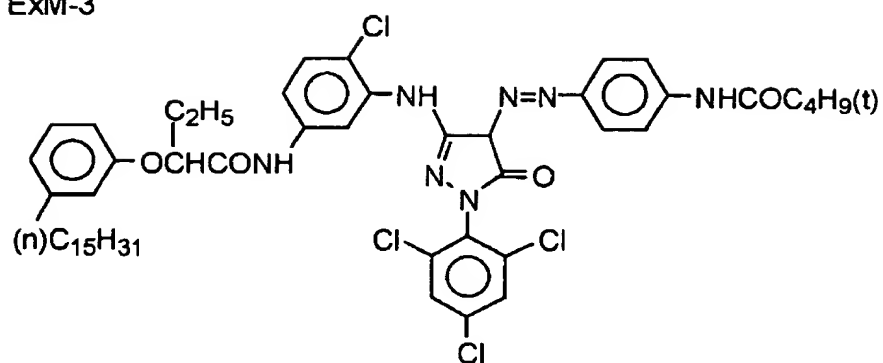
ExM-2



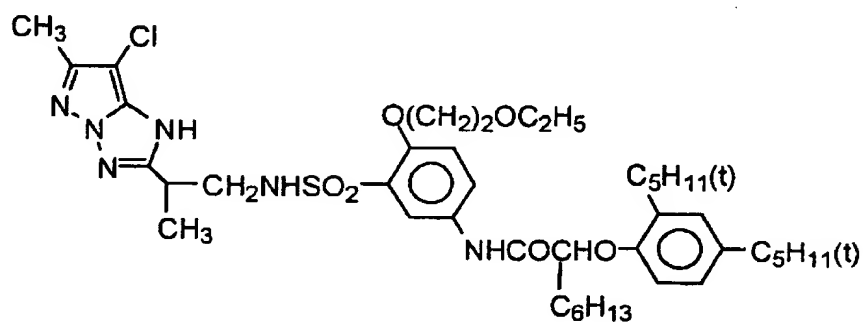
【 0 2 2 8 】

【化 2 4】

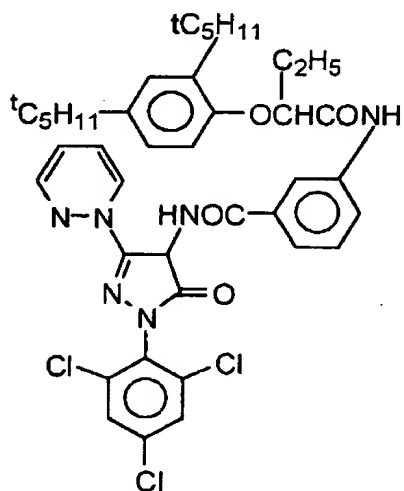
ExM-3



ExM-4

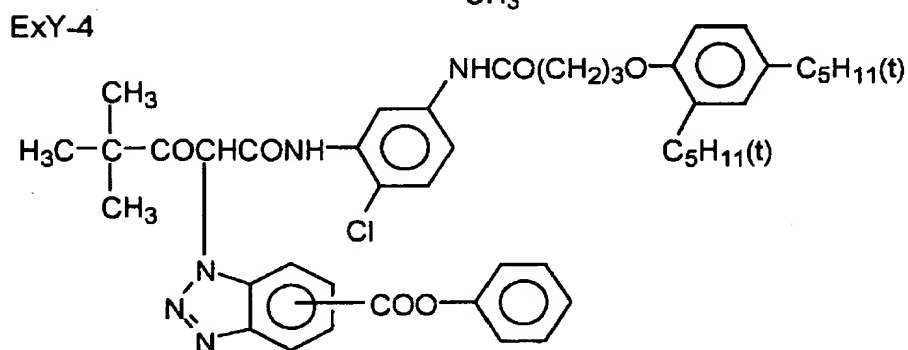
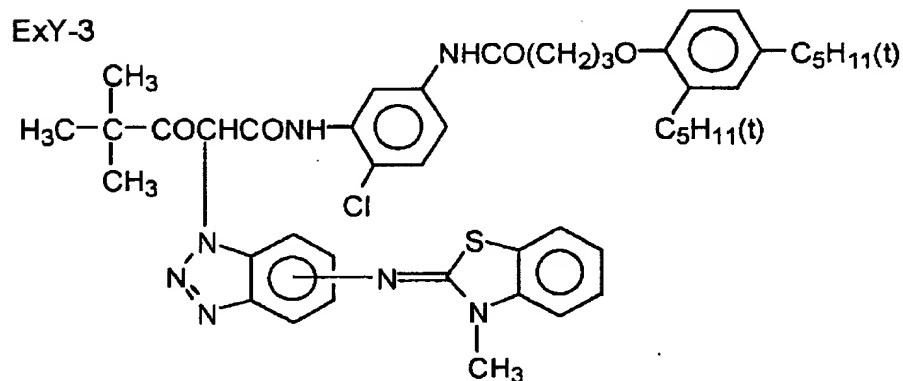
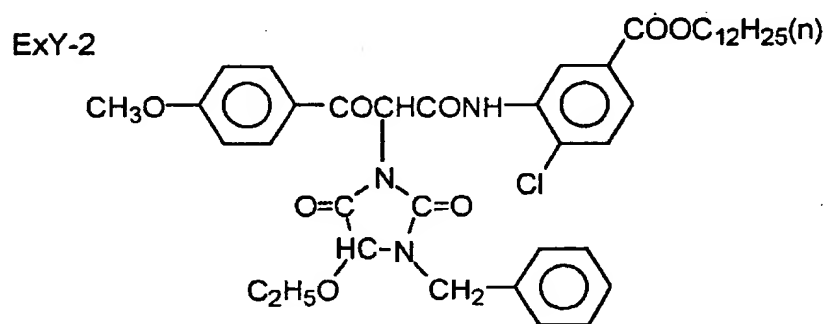
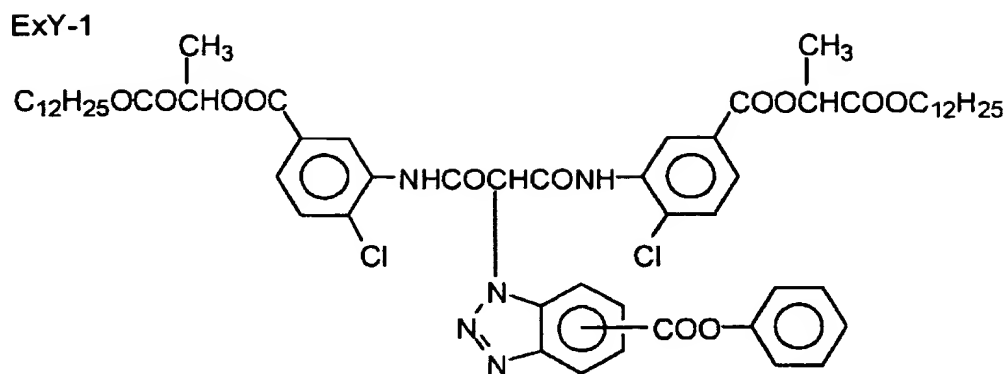


ExM-5



【 0 2 2 9 】

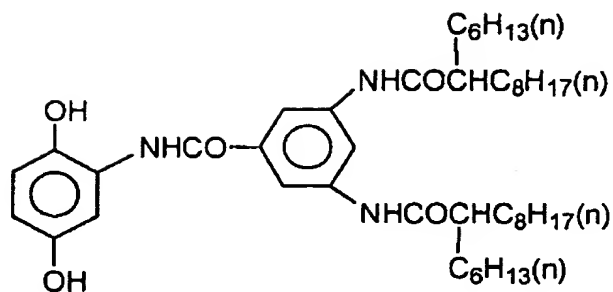
【化 2 5】



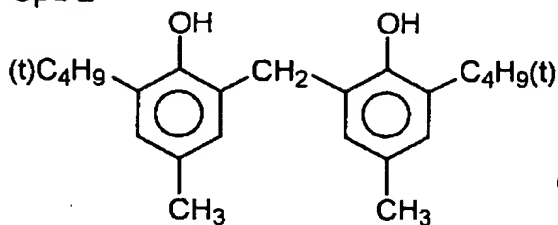
【 0 2 3 0 】

【化 26】

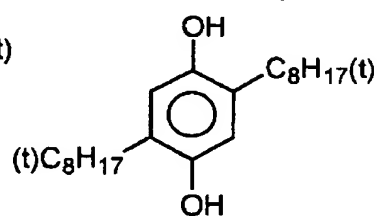
Cpd-1



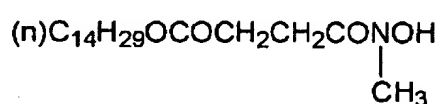
Cpd-2



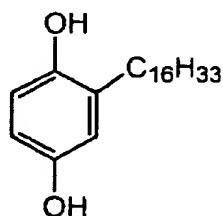
Cpd-3



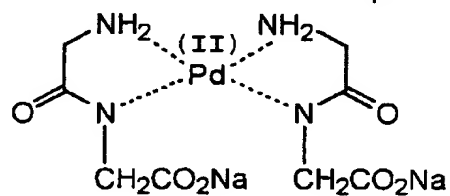
Cpd-4



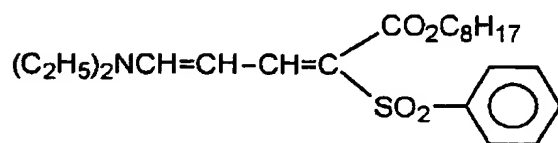
Cpd-5



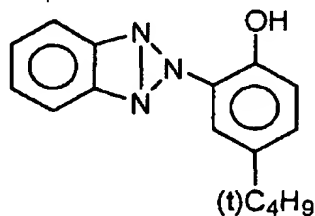
Cpd-6



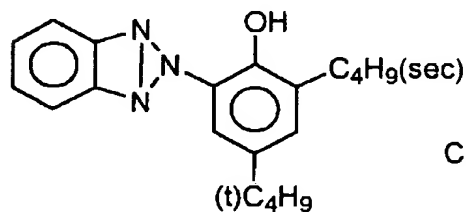
UV-1



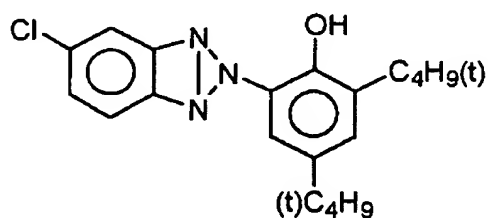
UV-2



UV-3



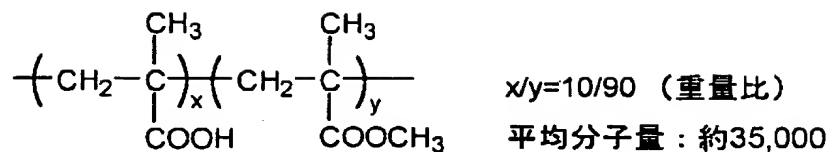
UV-4



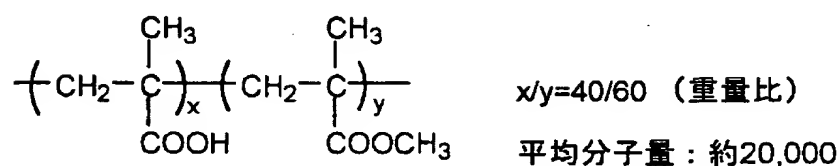
【 0 2 3 1 】

【 化 2 7 】

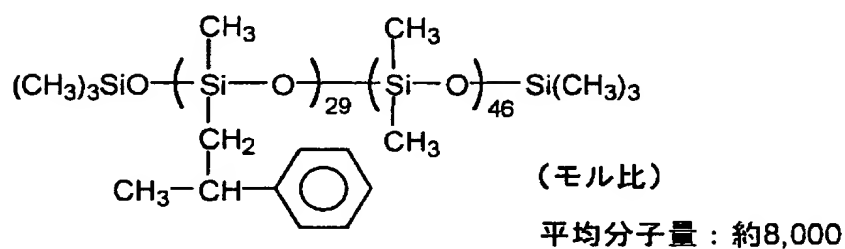
B-1



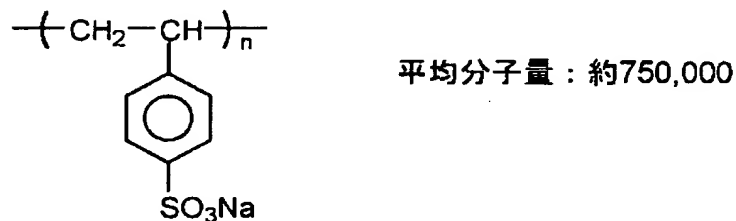
B-2



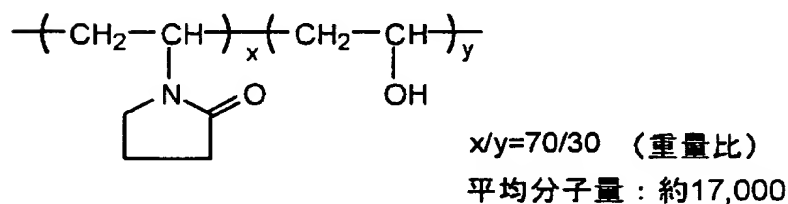
B-3



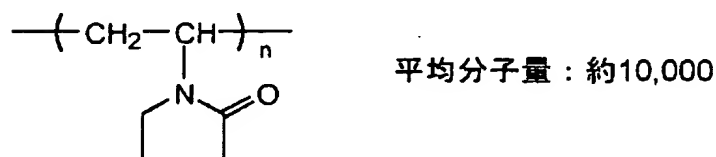
B-4



B-5

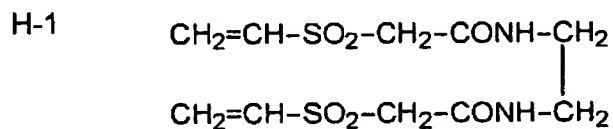


B-6

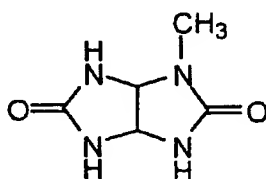


【 0 2 3 2 】

【 化 2 8 】



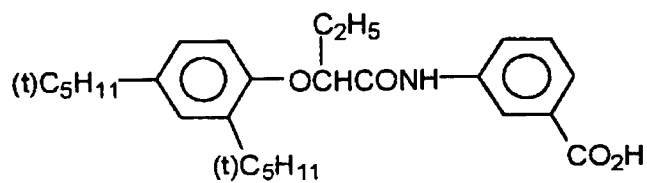
SA-1



HBS-1 トリクレジルホスフェート

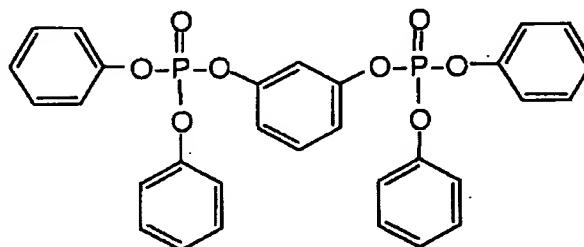
HBS-2 ジー n - ブチルフタレート

HBS-3



HBS-4 トリ (2 - エチルヘキシル) ホスフェート

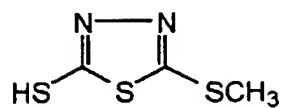
HBS-5



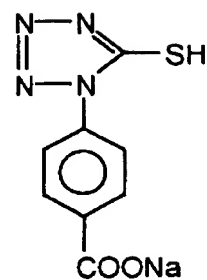
【 0 2 3 3 】

【化 29】

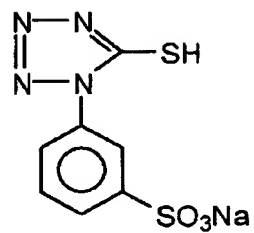
F-1



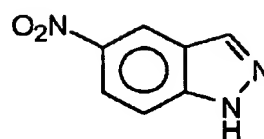
F-2



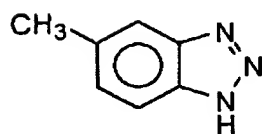
F-3



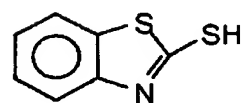
F-4



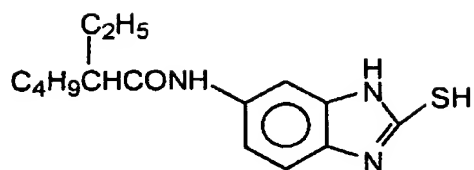
F-5



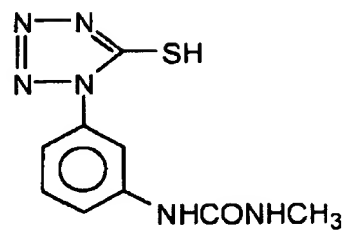
F-6



F-7



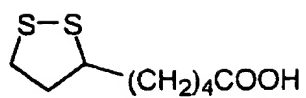
F-8



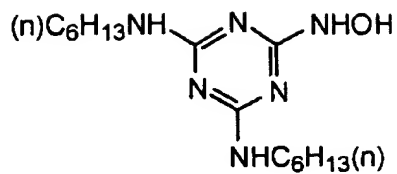
【0234】

【化 30】

F-9



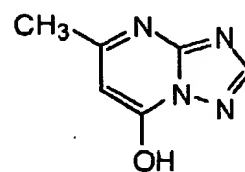
F-10



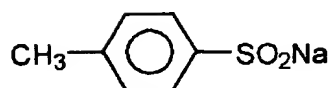
F-11



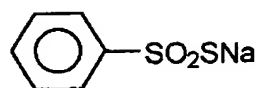
F-12



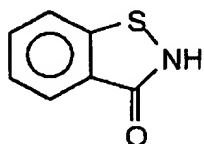
F-13



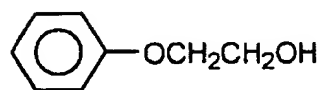
F-14



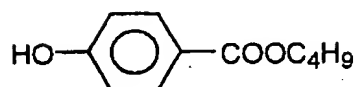
F-15



F-16

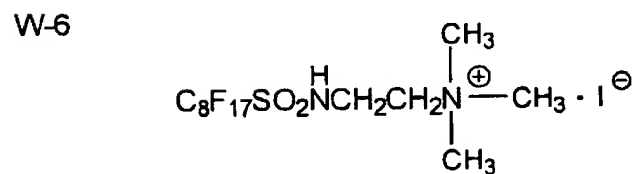
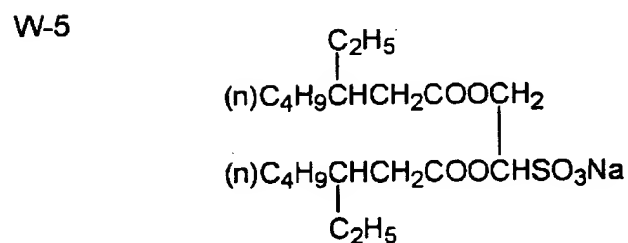
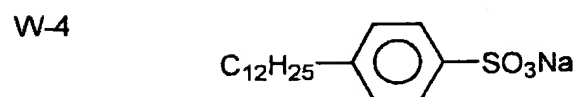
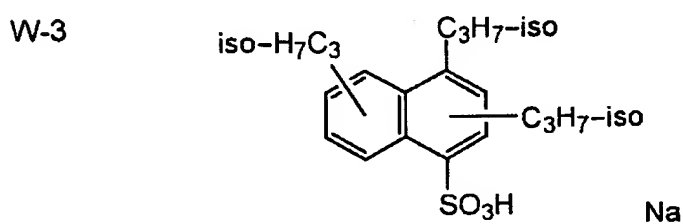
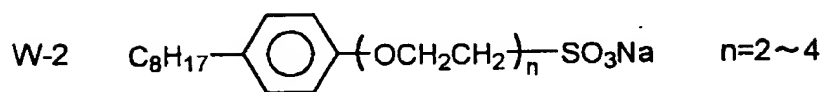
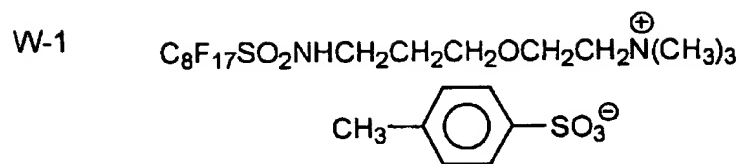


F-17



【 0 2 3 5】

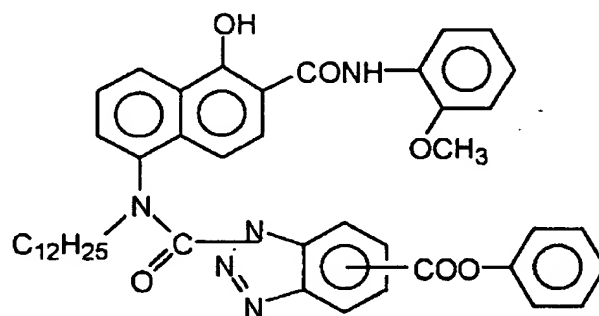
【化 3 1】



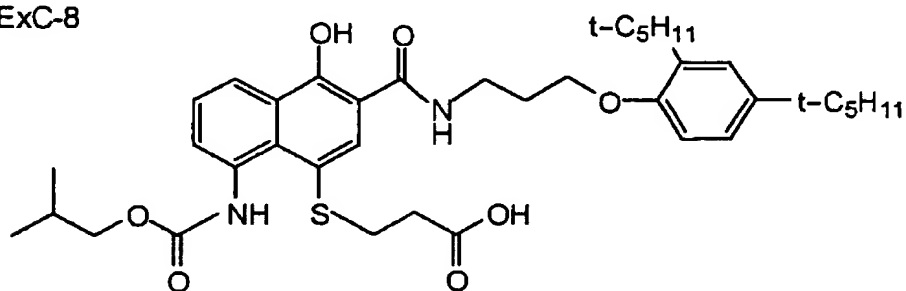
【0 2 3 6】

【化 3 2】

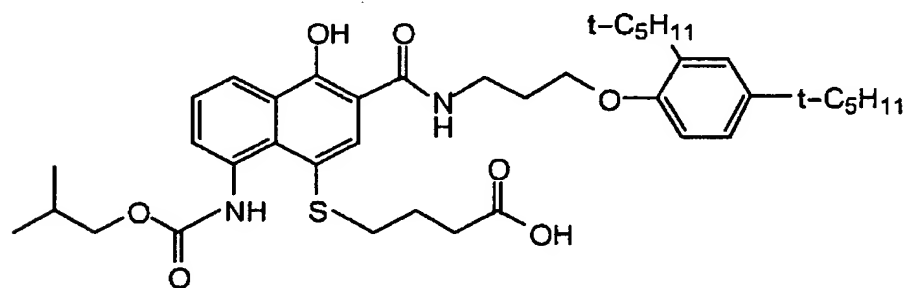
ExC-7



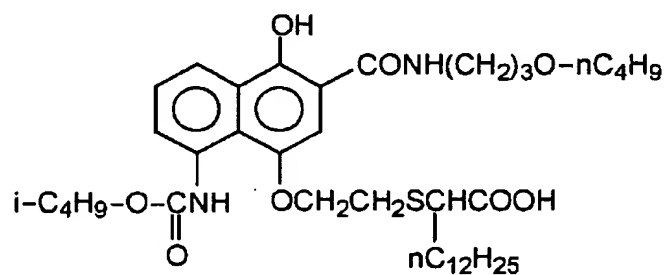
ExC-8



ExC-9



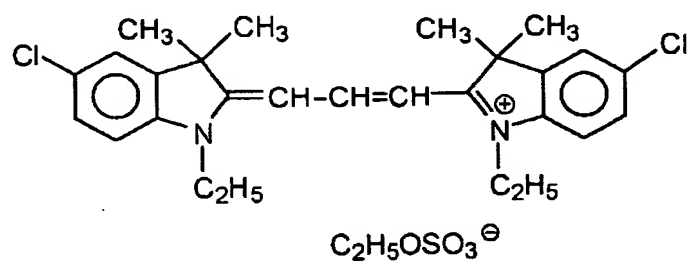
ExC-10



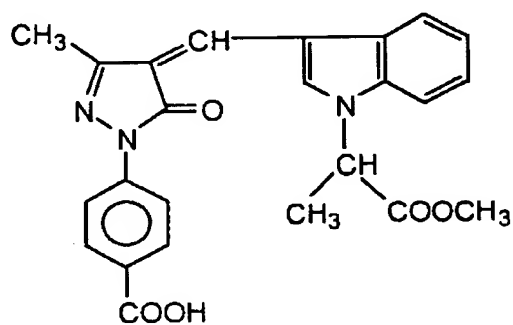
【 0 2 3 7】

【化 33】

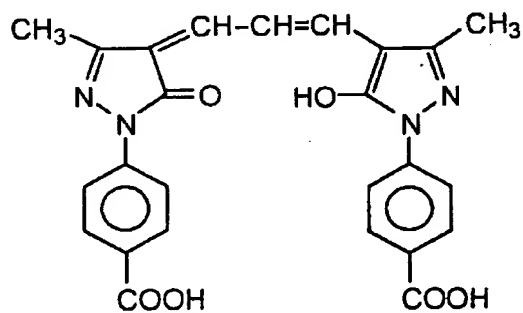
ExF-1



ExF-2

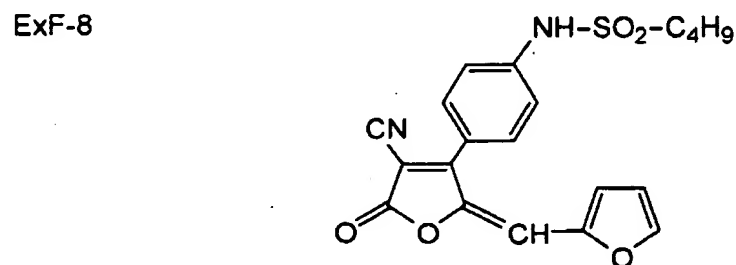
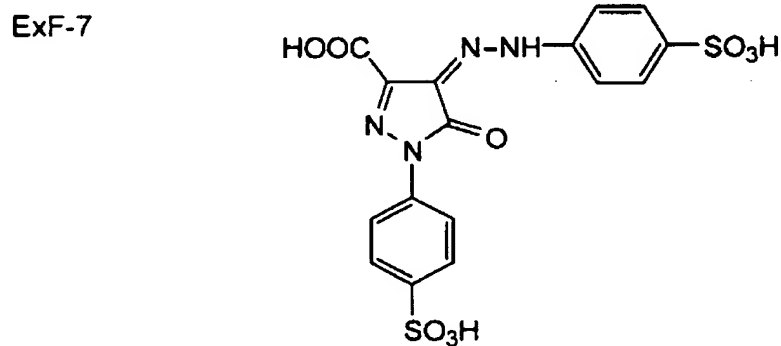
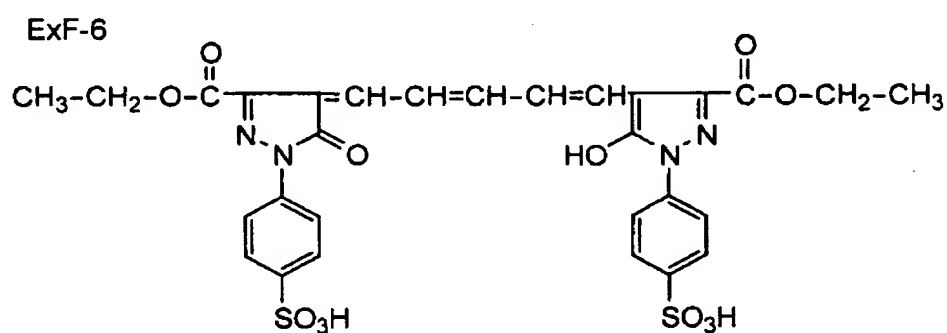
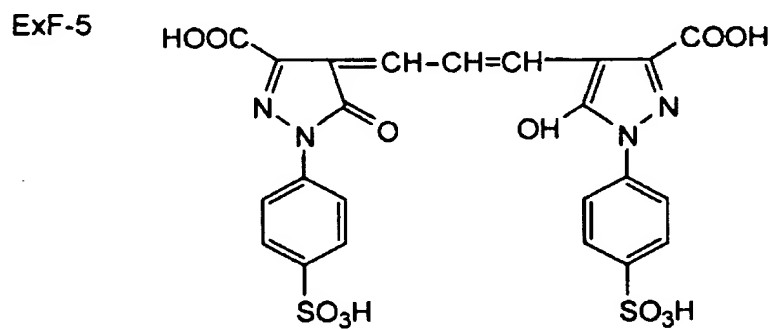


ExF-4



【0238】

【化 3 4】



【 0 2 3 9】

試料 1 0 1 において、乳剤層にハロゲン化銀乳剤 E m - A ~ P を表 2 のような

銀量で使用するにより、各 I S O 感度を持つ試料 1 0 2 から試料 1 0 7 を作製した。

【 0 2 4 0 】

【表 2】

表 2

| 試料 ナンバー | 102 | 103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 101 |
|------------|------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| ISO感度 | 100 | 200 | 400 | 500 | 640 | 800 | 1600 |
| 第4層 | D 0.64 | D 0.67 | D 0.64 | D 0.44 C 0.35 | D 0.46 C 0.39 | D 0.50 C 0.42 | D 0.47 C 0.57 |
| 第5層 | C 0.76 | C 0.82 | C 0.87 | B 0.88 | B 0.90 | B 0.93 | B 0.63 |
| 第6層 | B 1.51 | B 1.70 | O 0.79 B 0.79 | O 1.20 | O 1.25 | O 1.29 | A 1.27 |
| 第8層 | R 0.54 | R 0.55 | R 0.59 | Q 0.30 | Q 0.30 | Q 0.31 | J 0.40 |
| 第9層 | H 0.2 I 0.31 | H 0.30 I 0.32 | H 0.39 I 0.39 | H 0.18 G 0.27 I 0.48 | H 0.20 G 0.30 I 0.45 | H 0.22 G 0.45 I 0.31 | H 0.23 G 0.15 I 0.26 |
| 第10層 | H 0.31 | H 0.41 | G 0.23 H 0.23 | G 0.30 H 0.18 | G 0.41 | G 0.40 | F 0.42 |
| 第11層 | G 0.86 | G 0.90 | G 0.47 F 0.47 | F 0.83 | F 0.85 | F 0.87 | E 0.95 |
| 第13層 | N 0.12 M 0.23 | N 0.10 M 0.28 | N 0.16 M 0.21 L 0.05 | N 0.16 M 0.19 L 0.22 | N 0.15 M 0.20 L 0.24 | N 0.13 M 0.12 L 0.39 | N 0.12 M 0.09 L 0.50 |
| 第14層 | L 0.72 | L 0.75 | L 0.79 | P 0.50 L 0.40 | P 0.80 L 0.10 | P 0.91 | K 1.22 |

【 0 2 4 1 】

次に、下記のサンプル樹脂でレンズ付き包装ユニットを成型し、試料 1 0 1 から 1 0 7 を装填し写真性試験を行った。

【 0 2 4 2 】

図 1 に作成したレンズ付きフィルムユニットの分解斜視図を示す。次に、カートリッジの成型、ユニットの組み立てについて説明する。図 1 に示す前カバー 4、本体基部 3、後カバー 5 と呼ぶ 3 つの部材を、ホットランナー型の金型でそれぞれ成型した。本体に詳述しない他の部品を組み込み、前カバーを組み込んだ後

、前述で作製した試料 1 0 1 から 1 0 7 を装填し、最後に裏カバーを組みレンズ付き感光材料包装ユニットを作製、ついで、アルミ箔とポリエチレンフィルムをラミネートして出来た包装フィルムを用い、別途供給される説明用の台紙とともに包装機で包装した。包装は良く知られているピロー包装で3方熱用溶着シールで袋状にし、外気の侵入を防いだ密封包装である。

【 0 2 4 3 】

サンプル樹脂 1 から 1 9 を下記の方法で作製し、成型した部材を組み込み、包装したレンズ付き感光材料包装ユニットの写真性試験を行った。樹脂は、前カバー 4、本体基部 3、後カバー 5 に使用し成型した。

【 0 2 4 4 】

以下の製法により、サンプル樹脂を作製した。尚、サンプル樹脂作製で使用した押出機はスクリュウ径 $\phi 100\text{ mm}$ 、 $L/D = 28$ 、ベント式 1 軸押出機で押出温度は 230°C である。

【 0 2 4 5 】

(サンプル樹脂 1 の調製)

カーボンマスターバッチの製法については、特開平 6 - 1 3 0 5 6 5 の実施例で記載されている公知の方法で行われる。アセトアルデヒドガス平衡吸着量 1.5 mg/g 、 $\text{pH } 8.0$ 、平均粒径 24 nm のカーボンブラックを 49 質量%とステアリン酸亜鉛を 1 質量%と PS ナチュラル樹脂 50 % を混合しバンバリーミキサーで混練し、ミキシングロールを経て角状の高濃度カーボン含有樹脂とした。次に、その高濃度カーボン含有樹脂 49 質量%と PS ナチュラル樹脂 48.5 質量%と化合物 S - 2 6 を 1.5 質量%とステアリン酸亜鉛 1 質量%を混合しベント式押出機で熔融・混練し円筒状のカーボンマスターバッチ M 1 を作製した。カーボンマスターバッチ M 1 と PS ナチュラル樹脂を 1 : 3 5 に混合し押出機で 1 回押出したサンプル樹脂 1 を得た。

【 0 2 4 6 】

(サンプル樹脂 2 の調製)

上記サンプル樹脂 1 の製法で、カーボンマスターバッチ M 1 においてアセトアルデヒドガス平衡吸着量 2.1 mg/g 、 $\text{pH } 7.5$ 、平均粒径 16 nm のカー

ボンブラックを使用しカーボンマスターバッチM2を調製した以外同様の調製を行い、サンプル樹脂2を調製した。

【0247】

(サンプル樹脂3の調製)

上記サンプル樹脂1の製法で、化合物S-1を使用する以外同様の調製を行い、サンプル樹脂3を得た。

(サンプル樹脂4の調製)

上記サンプル樹脂2の製法で、化合物S-1を使用する以外同様の調製を行い、サンプル樹脂4を得た。

【0248】

(サンプル樹脂5の調製)

上記サンプル樹脂1をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で5回押出し再生し、サンプル樹脂5を得た。

(サンプル樹脂6の調製)

上記サンプル樹脂2をサンプル樹脂5と同様に押出機で5回押出し再生し、サンプル樹脂6を得た。

【0249】

(サンプル樹脂7の調製)

上記サンプル樹脂3をサンプル樹脂5と同様に押出機で5回押出し再生し、サンプル樹脂7を得た。

(サンプル樹脂8の調製)

上記サンプル樹脂4をサンプル樹脂5と同様に押出機で5回押出し再生し、サンプル樹脂8を得た。

【0250】

(サンプル樹脂9の調製)

上記サンプル樹脂1をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、カーボンマスターバッチ樹脂M1を1/30追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂9を得た。

(サンプル樹脂10の調製)

上記サンプル樹脂 2 をサンプル樹脂 2 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、カーボンマスターバッチ樹脂 M1 を 1/30 追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 10 を得た。

【0251】

(サンプル樹脂 11 の調製)

上記サンプル樹脂 1 の製法で、カーボンブラックがアセトアルデヒドガス平衡吸着量 0.6 mg/g、平均粒径 28 nm であるカーボンマスターバッチを使用すること以外同様の調製を行った樹脂を得て、この樹脂をサンプル樹脂 1 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、本カーボンマスターバッチ樹脂を 1/30 追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 11 を得た。

【0252】

(サンプル樹脂 12 の調製)

上記サンプル樹脂 1 の製法で、カーボンブラックがアセトアルデヒドガス平衡吸着量 3.2 mg/g、平均粒径 12 nm であるカーボンマスターバッチを使用すること以外同様の調製を行った樹脂を得て、この樹脂をサンプル樹脂 1 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、本カーボンマスターバッチ樹脂を 1/30 追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 12 を得た。

【0253】

(サンプル樹脂 13 の調製)

上記サンプル樹脂 1 をサンプル樹脂 1 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、押出しの熱分解により減少した化合物 S-26 を減少量分追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 13 を得た。

【0254】

(サンプル樹脂 14 の調製)

上記サンプル樹脂 3 をサンプル樹脂 3 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、押出しの熱分解により減少した化合物 S-1 を減少量分追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 14 を得た。

【0255】

(サンプル樹脂 15 の調製)

上記サンプル樹脂 1 の製法で、化合物 S-27 を使用する以外同様の調製を行った樹脂を得て、この樹脂をサンプル樹脂 1 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、押出しの熱分解により減少した化合物 S-27 を減少量分追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 15 を得た。

【0256】

(サンプル樹脂 16 の調製)

上記サンプル樹脂 1 の製法で、化合物 S-8 を使用する以外同様の調製を行った樹脂を得て、この樹脂をサンプル樹脂 1 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、押出しの熱分解により減少した化合物 S-8 を減少量分追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 16 を得た。

【0257】

(サンプル樹脂 17 の調製)

上記サンプル樹脂 1 をサンプル樹脂 1 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、カーボンマスターバッチ樹脂 M1 を 1/30 と押出しの熱分解により減少した化合物 S-26 を減少量分追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 17 を得た。

【0258】

(サンプル樹脂 18 の調製)

上記サンプル樹脂 2 をサンプル樹脂 1 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、カーボンマスターバッチ樹脂 M2 を 1/30 と押出しの熱分解により減少した化合物 S-26 を減少量分追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 18 を得た。

【0259】

(サンプル樹脂 19 の調製)

上記サンプル樹脂 3 をサンプル樹脂 1 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、カーボンマスターバッチ樹脂 M1 を 1/30 と押出しの熱分解により減少した化合物 S-1 を減少量分追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 19 を得た。

【0260】

(サンプル樹脂 20 の調製)

上記サンプル樹脂 4 をサンプル樹脂 1 作製時と同じ押出機で 4 回押出した後、カーボンマスターバッチ樹脂 M2 を 1/30 と押出しの熱分解により減少した化合物 S-1 を減少量分追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 20 を得た。

【0261】

(サンプル樹脂 21 の調製)

上記サンプル樹脂 14 作製時と同様に押出機で 4 回押出した後、カーボンマスターバッチ樹脂 M2 を 1/30 と押出しの熱分解により減少した化合物 S-1 を減少量分追加添加し、押出機で 1 回押出し再生し、サンプル樹脂 21 を得た。

【0262】

上記の試料を富士写真フィルム（株）製ゼラチンフィルター SC-39 と連続ウェッジを通して 1/100 秒間露光した。

写真性試験は、ただちに現像処理したものと、温度 45℃ 湿度 60% の雰囲気下に 30 日放置した後包装袋を開封し、ユニットからフィルムを取り出した後現像処理したものを確認した。

上記の各条件で保存した後、試料を富士フィルム（株）製ゼラチンフィルター SC-39 と連続ウェッジを通して 1/100 秒間露光した。

【0263】

現像は富士写真フィルム社製自動現像機 FP-360B を用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。この FP-360B は発明協会公開技法 94-4992 号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0264】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

| 工程 | 処理時間 | 処理温度 | 補充量* | タンク容量 |
|------|-------|---------|-------|--------|
| 発色現像 | 3分 5秒 | 37.8 °C | 20 mL | 11.5 L |
| 漂 白 | 50秒 | 38.0 °C | 5 mL | 5 L |

| | | | | |
|--------|-------|---------|-------|----|
| 定着 (1) | 50秒 | 38.0 °C | — | 5L |
| 定着 (2) | 50秒 | 38.0 °C | 8 mL | 5L |
| 水 洗 | 30秒 | 38.0 °C | 17 mL | 3L |
| 安定 (1) | 20秒 | 38.0 °C | — | 3L |
| 安定 (2) | 20秒 | 38.0 °C | 15 mL | 3L |
| 乾 燥 | 1分30秒 | 60.0 °C | | |

* 補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり(24Ex. 1本相当)。

【0265】

安定液及び定着液は(2)から(1)への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴(2)へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5mL、2.0mL、2.0mLであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm²、漂白液で120cm²、その他の処理液は約100cm²であった。

【0266】

以下に処理液の組成を示す。

| (発色現像液) | タンク液 (g) | 補充液 (g) |
|--------------------------------------|----------|---------|
| ジエチレントリアミン五酢酸 | 3.0 | 3.0 |
| カテコール-3, 5-ジスルホン酸 | | |
| ジナトリウム | 0.3 | 0.3 |
| 亜硫酸ナトリウム | 3.9 | 5.3 |
| 炭酸カリウム | 39.0 | 39.0 |
| ジナトリウム-N, N-ビス(2-スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン | 1.5 | 2.0 |
| 臭化カリウム | 1.3 | 0.3 |
| 沃化カリウム | 1.3mg | — |
| 4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, | | |

| | | |
|---|-------|--------|
| 3a, 7-テトラザインデン | 0.05 | — |
| ヒドロキシルアミン硫酸塩 | 2.4 | 3.3 |
| 2-メチル-4-[N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ] | | |
| アニリン硫酸塩 | 4.5 | 6.5 |
| 水を加えて | 1.0 L | 1.0 L |
| pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整) | 10.05 | 10.18。 |

【0267】

(漂白液)

タンク液 (g)

補充液 (g)

1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二

| | | |
|----------------|-------|-------|
| 鉄アンモニウム一水塩 | 113 | 170 |
| 臭化アンモニウム | 70 | 105 |
| 硝酸アンモニウム | 14 | 21 |
| コハク酸 | 34 | 51 |
| マレイン酸 | 28 | 42 |
| 水を加えて | 1.0 L | 1.0 L |
| pH [アンモニア水で調整] | 4.6 | 4.0。 |

【0268】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95 (容量比) 混合液

(pH 6.8)。

【0269】

(定着 (2))

タンク液 (g)

補充液 (g)

チオ硫酸アンモニウム水溶液

240 mL

720 mL

(750 g/L)

イミダゾール

7

21

メタンチオスルホン酸アンモニウム

5

15

メタンスルフィン酸アンモニウム

10

30

エチレンジアミン四酢酸

13

39

| | | |
|-------------------|-------|-------|
| 水を加えて | 1.0 L | 1.0 L |
| pH [アンモニア水、酢酸で調整] | 7.4 | 7.45。 |

【0270】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B）と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂（同アンバーライトIR-400）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6.5～7.5の範囲にあった。

【0271】

| | | |
|-----------------------------------|------------|--------|
| (安定液) | タンク液、補充液共通 | (単位 g) |
| p-トルエンスルフィン酸ナトリウム | | 0.03 |
| ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル | | 0.2 |
| (平均重合度10) | | |
| 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム | | 0.10 |
| エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 | | 0.05 |
| 1,2,4-トリアゾール | | 1.3 |
| 1,4-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン | | 0.75 |
| 水を加えて | | 1.0 L |
| pH | | 8.5。 |

【0272】

上記処理後各試料について、被り変化を確認した。測定結果を表3に示す。

【0273】

【表 3】

表 3

| 感 材 | | サ ン プ ル 樹 脂 別 の カ ブ リ 差 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 試料 ナンバー | ISO | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| | 102 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 103 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 104 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.01 |
| | 105 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 106 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | 107 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.21 | 0.20 | 0.19 | 0.19 | 0.12 | 0.09 | 0.11 | 0.08 | 0.11 | 0.07 | 0.12 | 0.08 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| | 101 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.33 | 0.32 | 0.32 | 0.31 | 0.14 | 0.10 | 0.15 | 0.09 | 0.14 | 0.08 | 0.13 | 0.09 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |

☐ : 本発明

表に示されたように、ISO感度640以上の試料は、再生樹脂を使用することでカブリ変動が非常に大きい、640以下の試料は、カブリ変動の影響が小さいことが判る。再生樹脂にカーボンブラックや発生を抑制する化合物を追加添加することでカブリ変動の減少が見られ、各々単独でも効果があり好ましいが、両方を追加添加することがより好ましいことが判る。

【0275】

カーボンブラックは、アルデヒドガス平衡吸着量が2mg/g以上が好ましいこと、化合物の分子量が230以上であることが好ましいことが判る。

【0276】

(実施例2)

実施例1で作製した試料105で第4、5、6、8、9、10、11、13、14層の乳剤量を変えることで銀の含有量を変え、表4のように試料201から213を得た。

【0277】

この時、所望のISO感度、膜厚となるように各層の銀の含有量、ゼラチン量を変更した。

試料201から213を実施例1と同じサンプル樹脂を使用したレンズ付き感光材料包装ユニットに装填し、同様の写真性テストを行い、カブリ変動を確認した。測定結果を表4に示す。

【0278】

【表4】

表 4

| 感 材 | 試料 ザバ- | 銀量 g/m ² | ISO 硬厚 感度 μm | サ ン プ ル 樹 脂 別 の カ ブ リ 差 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|-----|-----------|------------------------|-----------------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 201 | 4.52 | 400 | 21.8 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 |
| 202 | 5.01 | 400 | 21.8 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| 203 | 5.95 | 500 | 21.9 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| 204 | 6.03 | 500 | 21.9 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 205 | 6.90 | 500 | 21.9 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.16 | 0.16 | 0.15 | 0.14 | 0.09 | 0.07 | 0.08 | 0.06 | 0.06 | 0.08 | 0.06 | 0.09 | 0.06 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 206 | 7.72 | 500 | 21.9 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.19 | 0.19 | 0.18 | 0.18 | 0.11 | 0.08 | 0.10 | 0.08 | 0.10 | 0.07 | 0.11 | 0.07 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 207 | 8.12 | 500 | 21.9 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.24 | 0.24 | 0.23 | 0.23 | 0.15 | 0.12 | 0.15 | 0.10 | 0.14 | 0.10 | 0.14 | 0.09 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 208 | 9.03 | 500 | 21.9 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.31 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.21 | 0.18 | 0.20 | 0.17 | 0.20 | 0.15 | 0.20 | 0.16 | 0.10 | 0.08 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| 209 | 9.95 | 500 | 21.9 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.43 | 0.42 | 0.41 | 0.41 | 0.34 | 0.30 | 0.35 | 0.29 | 0.33 | 0.27 | 0.32 | 0.27 | 0.21 | 0.17 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |
| 210 | 6.90 | 640 | 21.9 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.21 | 0.20 | 0.19 | 0.19 | 0.12 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.12 | 0.07 | 0.11 | 0.07 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 211 | 6.90 | 640 | 23.4 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.21 | 0.20 | 0.19 | 0.19 | 0.12 | 0.09 | 0.10 | 0.09 | 0.12 | 0.07 | 0.11 | 0.08 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 212 | 7.72 | 800 | 23.8 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.22 | 0.20 | 0.20 | 0.21 | 0.12 | 0.09 | 0.11 | 0.08 | 0.11 | 0.07 | 0.12 | 0.08 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 213 | 10.21 | 500 | 21.9 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.51 | 0.51 | 0.49 | 0.50 | 0.49 | 0.49 | 0.50 | 0.49 | 0.49 | 0.48 | 0.50 | 0.48 | 0.49 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.49 |

□ : 本発明

【0279】

表に示されたように、銀の含有量が、 6 g/m^2 以上の試料は再生樹脂を使用す

ることでカブリ変動が非常に大きい、それ以下の試料は、カブリ変動の影響は小さい。

銀の含有量が、 $6 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の試料について、実施例 1 同様にカーボンブラックや有害ガスの発生を抑制する化合物を追加添加することでカブリ変動が小さくなることが判った。

【0280】

(実施例 3)

実施例 2 で作製した試料 2 0 3 で、各層のゼラチン量を変えることにより、表 5 のような膜厚が異なる試料 3 0 1 から 3 1 4 を得た。

【0281】

所望の ISO 感度、銀量となるように各層の銀の含有量を変更した。

試料 3 0 1 から 3 1 4 を実施例 1 と同じサンプル樹脂を使用したレンズ付き感光材料包装ユニットに装填し、同様の写真性テストによるカブリ変動とカブリのムラを確認した。

【0282】

カブリのムラは、処理後のサンプルを目視で確認した。測定結果を表 5 に示す。

【0283】

【表 5】

表 5

| 感 材 | | | | | | サ ン プ ル 樹 脂 別 の カ ブ リ と ム ラ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|----------|-----------|------------------------|---|---|-----------------------------|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| 試料 ナパ- | 膜厚 μm | ISO 感度 | 銀量 g/m ² | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | |
| 301 | 18.0 | 400 | 5.94 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 302 | 19.9 | 400 | 5.95 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 303 | 20.9 | 500 | 5.96 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 304 | 21.8 | 500 | 5.95 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 305 | 22.1 | 500 | 5.97 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 306 | 23.2 | 500 | 5.96 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 307 | 23.8 | 500 | 5.98 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 308 | 24.8 | 500 | 5.95 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 309 | 25.5 | 500 | 5.96 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 310 | 26.8 | 500 | 5.97 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 311 | 28.3 | 500 | 5.97 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 312 | 23.8 | 640 | 6.21 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 313 | 24.1 | 800 | 7.72 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 314 | 24.8 | 1600 | 8.12 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |

◎ : 0.03以下のカブリ上昇あり。カブリムラ発生なし。
 ○ : 0.04以上のカブリ上昇あり。カブリムラ発生なし。
 × : カブリ上昇あり。カブリムラ発生あり。

□ : 本発明

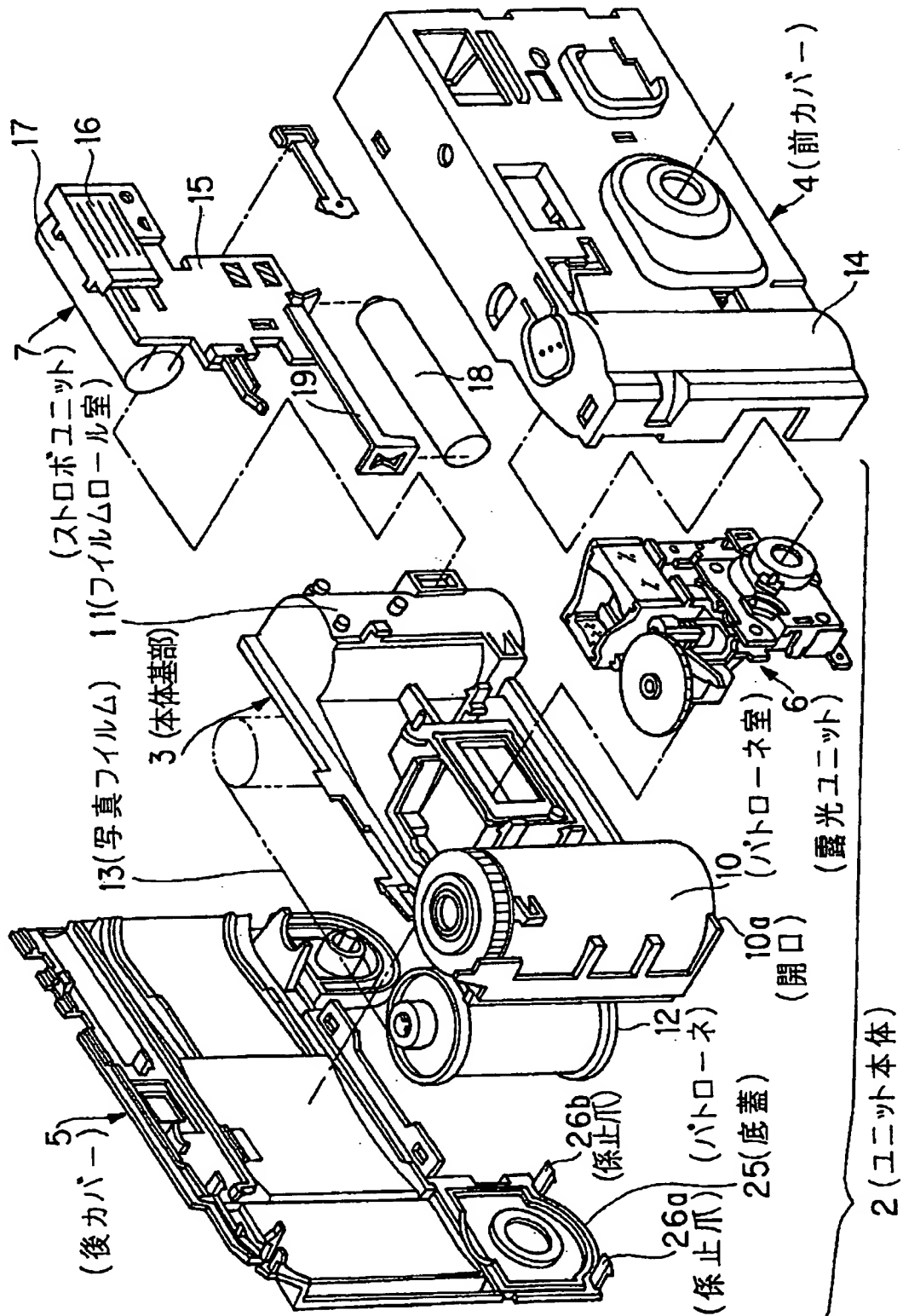
【0284】

表5に示されたように、再生樹脂を使用することで全てのサンプルで僅かにカブリの上昇が見られる。膜厚22 μm 以下のサンプルは、均一にカブリの上昇が見られるが、22 μm 以上のサンプルは、カブリがムラ状になり好ましくはない

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 再生樹脂のプラスチック材料部材への利用用途を拡大するため、再生樹脂での有害物質、特にガス化した有害物質を吸着または発生を抑制する物質を使用し、写真感光材料、特に、高感度感光材料、使用銀量が多い感光材料や感材膜厚が大きい感光材料に悪影響を与えない成型品を用いた感光材料包装体を提供すること。

【解決手段】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、ISO感度が640以上のハロゲン化銀カラー写真感光材料が、プラスチック材料部材と共通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該プラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

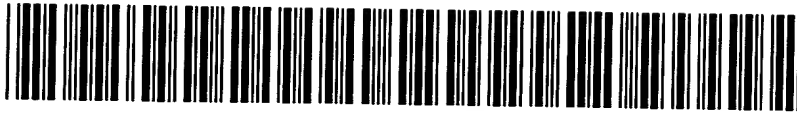
【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

| | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月14日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| 氏 名 | 富士写真フイルム株式会社 |



Creation date: 10-03-2003
Indexing Officer: NDUBOSE - NEFERTITI DUBOSE
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 09964588

Legal Date: 06-20-2002

| No. | Doccode | Number of pages |
|-----|---------|-----------------|
| 1 | SRNT | 65 |

Total number of pages: 65

Remarks:

Order of re-scan issued on